

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、ガラス繊維織物およびガラス繊維強化樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス繊維用ガラス組成物、ガラス繊維、ガラス繊維織物およびガラス繊維強化樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、ガラス繊維は、樹脂組成物の強度を向上させるために広く用いられており、該樹脂組成物は、サーバー、スマートフォンやノートパソコン等の電子機器の筐体又は部品に用いられることが増えている。近年、前記電子機器の小型化および軽量化に伴い、該電子機器に用いられるプリント配線基板が薄物化しており、高い剛性が求められているだけでなく、優れた寸法安定性が求められている。そこで、前記プリント配線基板の強化用に用いられるガラス繊維は、特に、低い線膨張係数を備えることが求められている。

[0003] 高い弾性率と低い線膨張係数とを備えるガラス繊維組成としては、Sガラス組成が知られている。しかし、Sガラス組成を備えるガラス繊維用ガラス組成物は、液相温度が高く、ガラス繊維の製造時に、熔融ガラスの温度を高温に保つ必要があるが、そうすると熔融ガラスの粘性が低くなりすぎて、安定して紡糸を行うことが難しいという問題がある。前記問題を解決するために、本出願人は、高弾性率を維持しながらも液相温度を低下させることができるガラス繊維用ガラス組成物を提案している（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5988013号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載のガラス繊維用ガラス組成物は、線膨張係数の低さが充分でないという不都合があり、液相温度の上昇を抑制しながら、高弾性率と低線膨張係数とを両立させることが難しいという不都合がある。

[0006] また、ガラス繊維用ガラス組成物によっては、顕著な分相が生じて、熔融ガラスの繊維化が困難になるという不都合がある。また、ガラス繊維用ガラス組成物によっては、液相温度が充分低くても、結晶化速度が速いために、熔融ガラスをノズルから吐出させて繊維化する際に、ノズル部を通過するわずかな時間で結晶化して、ノズル詰まりの原因となり、繊維化が困難となる不都合もある。なお、前記分相とは、単一相のガラスが熱等により、組成の異なるガラス層を形成する、相分離現象である。

[0007] 本発明は、かかる不都合を解消して、線膨張係数が小さく、弾性率が高い上に、液相温度が低く、結晶化速度が遅く、分相が抑制されたガラス繊維用ガラス組成物を提供することを目的とする。

[0008] また、本発明は、前記ガラス繊維用ガラス組成物から形成されるガラス繊維、該ガラス繊維を用いるガラス繊維織物およびガラス繊維強化樹脂組成物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

[0009] かかる目的を達成するために、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、50.0～70.0質量%の範囲の SiO_2 と、10.0～30.0質量%の範囲の Al_2O_3 と、8.0～25.0質量%の範囲の ZnO と、0.0～8.0質量%の範囲の MgO と、0.0～5.0質量%の範囲の CaO と、0.0～8.0質量%の範囲の P_2O_5 と、0.0～2.5質量%の範囲の TiO_2 と、合計で0.0質量%以上1.0質量%未満の範囲の Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記 SiO_2 の含有率をS、前記 Al_2O_3 の含有率をA、前記 ZnO の含有率をZ、前記 MgO の含有率をM、前記 CaO の含有率をC、前記 P_2O_5 の含有率をPとするときに、前記 ZnO の含

有率に対する、前記CaOおよび前記MgOの合計含有率の比 $((M+C)/Z)$ が、0.46以下であり、前記S、AおよびPが下記式(1-1)を満たすことを特徴とする。

$$28.0 \leq \{(S-P) \times (A-P)\}^{1/2} \leq 36.9 \dots (1-1)$$

[0010] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物によれば、上述の範囲のSiO₂、Al₂O₃、ZnO、MgO、CaO、P₂O₅、TiO₂、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oを含み、前記SiO₂の含有率をS、前記Al₂O₃の含有率をA、前記ZnOの含有率をZ、前記MgOの含有率をM、前記CaOの含有率をC、前記P₂O₅の含有率をPとするとときに、前記ZnOの含有率に対する、前記CaOおよび前記MgOの合計含有率の比 $((M+C)/Z)$ が、0.46以下であり、前記S、AおよびPが前記式(1-1)を満たすことで、液相温度が低く、結晶化速度が遅く、分相が抑制され、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数が小さく、弾性率が高くなる。

[0011] なお、ここで、ガラス繊維用ガラス組成物の液相温度が低いとは、液相温度が1520℃以下であることを意味する。また、ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数が小さいとは、線膨張係数が $30 \times 10^{-7}/K$ 以下であることを意味し、ガラス繊維用ガラス組成物の弾性率が高いとは、弾性率が75 GPa以上であることを意味する。

[0012] また、分相が抑制されるとは、後述の方法で観察される試験片内に白濁（分相）が見られず、境界面が明確に観察できる場合を意味する。

[0013] また、ガラス繊維用ガラス組成物の液相温度、線膨張係数、および弾性率は、後述の方法によって測定することができる。

[0014] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲のSiO₂、Al₂O₃、ZnO、MgO、CaO、P₂O₅、TiO₂、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oを含み、前記S、AおよびPが、下記式(1-2)を満たすことが好ましい。

$$28.6 \leq \{(S-P) \times (A-P)\}^{1/2} \leq 33.8 \dots (1-2)$$

1-2)

[0015] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記S、AおよびPが、前記式(1-2)を満たすことで、液相温度がより低くなり、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数がより小さく、弾性率がEガラス以上になる。

[0016] なお、ここで、ガラス繊維用ガラス組成物の液相温度がより低いとは、液相温度が 1490°C 以下であることを意味する。また、ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数がより小さいとは、線膨張係数が $27 \times 10^{-7}/\text{K}$ 以下であることを意味し、ガラス繊維用ガラス組成物の弾性率がEガラス以上であるとは、弾性率が 88GPa 以上であることを意味する。

[0017] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記S、AおよびPが、下記式(2-1)を満たすことが好ましい。

$$P \times \{Z / (Z + C + M)\} \times (S / A) \leq 10.72 \quad \dots (2-1)$$

[0018] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記S、AおよびPが、前記式(2-1)を満たすことで、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数がより小さく、弾性率がEガラス以上になる。

[0019] なお、ここで、ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数がより小さい、弾性率がEガラス以上であるとは、前述の内容と同義である。

[0020] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記S、AおよびPが、下記式(1-3)および(2-2)を満たすことが好ましい。

$$29.5 \leq \{ (S-P) \times (A-P) \}^{1/2} \leq 31.2 \quad \dots (1-3)$$

$$7.15 \leq P \times \{ Z / (Z+C+M) \} \times (S/A) \leq 10.40 \quad \dots (2-2)$$

[0021] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記 S 、 A および P が、前記式 (2-1) を満たすことで、液相温度がさらに低くなり、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数がさらに小さく、弾性率が E ガラス以上になる。

[0022] なお、ここで、ガラス繊維用ガラス組成物の液相温度がさらに低いとは、液相温度が 1465°C 以下であることを意味する。また、ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数がさらに小さいとは、線膨張係数が $24 \times 10^{-7}/\text{K}$ 以下であることを意味し、弾性率が E ガラス以上であるとは、上述の内容と同義である。

[0023] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、例えば、全量に対し、 $20.5 \sim 25.0$ 質量%の範囲の Al_2O_3 と、合計で $15.5 \sim 25.0$ 質量%の範囲の ZnO 、 MgO および CaO とを含む。

[0024] また、本発明のガラス繊維は、本発明のガラス繊維用ガラス組成物からなることを特徴とする。また、本発明のガラス繊維織物は、本発明のガラス繊維からなることを特徴とし、本発明のガラス繊維強化樹脂組成物は、本発明のガラス繊維を含むことを特徴とする。

発明を実施するための形態

[0025] 次に、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

[0026] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、 $50.0 \sim 70.0$ 質量%の範囲の SiO_2 と、 $10.0 \sim 30.0$ 質量%の範囲の Al_2O_3 と、 $8.0 \sim 25.0$ 質量%の範囲の ZnO と、 $0.0 \sim 8.0$ 質量%の範囲の MgO と、 $0.0 \sim 5.0$ 質量%の範囲の CaO と、 $0.0 \sim 8.0$ 質量%の範囲の P_2O_5 と、 $0.0 \sim 2.5$ 質量%の範囲の TiO_2 と、合計で 0

、 SiO_2 質量%以上1、 SiO_2 質量%未満の範囲の Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記 SiO_2 の含有率をS、前記 Al_2O_3 の含有率をA、前記 ZnO の含有率をZ、前記 MgO の含有率をM、前記 CaO の含有率をC、前記 P_2O_5 の含有率をPとすると、前記 ZnO の含有率に対する、前記 CaO および前記 MgO の合計含有率の比（すなわち、 $(M+C)/Z$ ）が、0.46以下であり、前記S、AおよびPが下記式（1-1）を満たす。

$$28.0 \leq \{ (S-P) \times (A-P) \}^{1/2} \leq 36.9 \dots (1-1)$$

[0027] 前記ガラス繊維用ガラス組成物によれば、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記 SiO_2 の含有率をS、前記 Al_2O_3 の含有率をA、前記 ZnO の含有率をZ、前記 MgO の含有率をM、前記 CaO の含有率をC、前記 P_2O_5 の含有率をPとすると、前記 ZnO の含有率に対する、前記 CaO および前記 MgO の合計含有率の比（ $(M+C)/Z$ ）が、0.46以下であり、前記S、AおよびPが前記式（1-1）を満たすことで、液相温度が低く、結晶化速度が遅く、分相が抑制され、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数が小さく、弾性率が高くなる。

[0028] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、 SiO_2 の含有率が50.0質量%未満では、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数を十分に低減することができなくなる。また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、 SiO_2 の含有率が70.0質量%超では、高温での粘性が高くなるため、熔融温度および紡糸温度が高くなり、安定したガラス繊維製造ができなくなる。なお、前記ガラス繊維用ガラス組成物の高温での粘性が高くなるとは、1000ポイズ温度が上昇することを意味する。

[0029] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、 SiO_2 の含有率が70.0質量%超では、ガラス繊維用ガラス組成物の弾性率を維持することができなくなる。

- [0030] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する、 SiO_2 の含有率は、好ましくは51.0～66.0質量%の範囲であり、より好ましくは52.5～64.5質量%の範囲であり、さらに好ましくは53.0～63.0質量%の範囲であり、とりわけ好ましくは53.5～61.0質量%の範囲であり、特に好ましくは54.0～60.0質量%の範囲であり、殊に好ましくは54.0～58.0質量%の範囲であり、最も好ましくは54.5～57.5質量%の範囲である。
- [0031] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、 Al_2O_3 の含有率が10.0質量%未満では、ガラス繊維用ガラス組成物において分相が発生し、紡糸を行うことが困難となる。また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、 Al_2O_3 の含有率が30.0質量%超ではガラス繊維用ガラス組成物の液相温度が大きくなり、紡糸を行うことが困難になる。
- [0032] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する、 Al_2O_3 の含有率は、好ましくは12.6～28.0質量%の範囲であり、より好ましくは15.1～27.5質量%の範囲であり、さらに好ましくは15.6～27.0質量%の範囲であり、とりわけ好ましくは19.0～26.5質量%の範囲であり、特に好ましくは20.1～26.0質量%の範囲であり、殊に好ましくは20.5～25.0質量%の範囲であり、最も好ましくは21.0～24.0質量%の範囲である。
- [0033] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、 ZnO の含有率が8.0質量%未満では、ガラス繊維用ガラス組成物の液相温度が大きくなり、紡糸を行うことが困難になる。また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、 ZnO の含有率が25.0質量%超ではガラス繊維用ガラス組成物の高温粘度が降下するとともに、液相温度が上昇することにより、紡糸を行うことが困難になる。なお、前記ガラス繊維用ガラス組成物の高温粘度が降下するとは、1000ポイズ温度が下降することを意味する。

- [0034] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する、ZnOの含有率は、好ましくは9.1～23.8質量%の範囲であり、より好ましくは9.5～23.4質量%の範囲であり、さらに好ましくは10.1～23.0質量%の範囲であり、とりわけ好ましくは10.8～22.4質量%の範囲であり、特に好ましくは11.0～21.0質量%の範囲であり、殊に好ましくは11.5～19.9質量%の範囲であり、格段に好ましくは12.1～19.0質量%の範囲であり、最も好ましくは13.0～17.9質量%の範囲である。
- [0035] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、MgOの含有率が8.0質量%超では該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数を十分に低減することができなくなる。
- [0036] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する、MgOの含有率は、好ましくは7.5質量%以下の範囲であり、より好ましくは6.9質量%以下の範囲であり、さらに好ましくは6.5質量%以下の範囲であり、とりわけ好ましくは5.9質量%以下の範囲であり、特に好ましくは5.4質量%以下の範囲であり、殊に好ましくは5.2質量%以下の範囲であり、最も好ましくは4.5質量%以下の範囲である。さらに、ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数を小さくするという観点からは、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対するMgOの含有率は、1.9質量%以下の範囲であることが好ましく、0.9質量%以下の範囲であることがより好ましく、0.4質量%以下の範囲であることがさらに好ましい。一方、液相温度を小さくするという観点からは、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対するMgOの含有率は、2.1質量%以上の範囲であることが好ましく、2.6質量%以上の範囲であることがより好ましく、3.1質量%以上の範囲であることがさらに好ましい。
- [0037] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、CaOの含有率が5.0質量%超では該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数を十分に低減することができなくなる。

- [0038] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する、 CaO の含有率は、好ましくは4.5質量%以下の範囲であり、より好ましくは3.9質量%以下の範囲であり、さらに好ましくは3.5質量%以下の範囲であり、とりわけ好ましくは2.9質量%以下の範囲であり、特に好ましくは2.4質量%以下の範囲であり、殊に好ましくは1.9質量%以下の範囲であり、格段に好ましくは1.5質量%以下であり、最も好ましくは0.1質量%未満の範囲である。
- [0039] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、 P_2O_5 の含有率が8.0質量%超では該ガラス繊維用ガラス組成物の弾性率を維持することができなくなるか、あるいは線膨張係数を十分に低減することができなくなる。
- [0040] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する、 P_2O_5 の含有率は、好ましくは7.5質量%以下の範囲であり、より好ましくは6.9質量%以下の範囲であり、さらに好ましくは1.5～6.5質量%の範囲であり、とりわけ好ましくは2.0～6.0質量%の範囲であり、特に好ましくは2.5～5.5質量%の範囲であり、殊に好ましくは3.1～4.9質量%の範囲であり、最も好ましくは3.5～4.5質量%の範囲である。
- [0041] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、 TiO_2 の含有率が2.5質量%超ではガラス繊維用ガラス組成物の液相温度が大きくなるか、あるいは分相が促進されるかすることにより、紡糸を行うことが困難になる。
- [0042] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する、 TiO_2 の含有率は、好ましくは1.9質量%以下の範囲であり、より好ましくは1.7質量%以下の範囲であり、さらに好ましくは1.4質量%以下の範囲であり、とりわけ好ましくは0.9質量%以下の範囲であり、特に好ましくは0.7質量%以下の範囲であり、殊に好ましくは0.4質量%以下の範囲であり、最も好ましくは0.1質量%以下の範囲

である。

- [0043] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の合計含有率が1.0質量%以上では該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数を十分に低減することができなくなる。
- [0044] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の合計含有率は、好ましくは0.8質量%以下の範囲であり、より好ましくは0.6質量%以下の範囲であり、さらに好ましくは0.5質量%以下の範囲であり、とりわけ好ましくは0.4質量%以下の範囲であり、特に好ましくは0.2質量%以下の範囲であり、殊に好ましくは0.1質量%以下の範囲であり、最も好ましくは0.05質量%以下の範囲である。
- [0045] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、 MgO および CaO の合計含有率が大きくなるほど、ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数を大きくしてしまう。そこで、 MgO および CaO を、同じ2価の金属酸化物である ZnO で置換することで、ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数を小さくすることができる。 $(\text{MgO} + \text{CaO}) / \text{ZnO}$ （すなわち、 $(\text{M} + \text{C}) / \text{Z}$ ）は、前記事情を表現しており、 $(\text{MgO} + \text{CaO}) / \text{ZnO}$ が0.46超では、ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数を充分小さくすることができない。
- [0046] ここで、前記 $(\text{MgO} + \text{CaO}) / \text{ZnO}$ は、好ましくは0.43以下の範囲であり、より好ましくは0.40以下の範囲であり、さらに好ましくは0.37以下の範囲であり、とりわけ好ましくは0.35以下の範囲であり、特に好ましくは0.34以下の範囲であり、殊に好ましくは0.33以下の範囲であり、最も好ましくは0.32以下の範囲である。さらに、ガラス繊維の熱膨張係数を小さくするという観点からは、0.15以下の範囲であることが好ましく、0.09以下の範囲であることがより好ましく、0.03以下の範囲であることがさらに好ましい。一方、液相温度を小さくすると

いう観点からは、 $(\text{MgO} + \text{CaO}) / \text{ZnO}$ は、0.11以上の範囲であることが好ましく、0.15以上の範囲であることがより好ましく、0.25以上の範囲であることがさらに好ましい。

[0047] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、 $(S - P) \times (A - P)$ の値が大きくなるほど、形成されるガラス繊維中の SiO_2 および Al_2O_3 の含有率が増加することを意味し、線膨張係数を小さくすることができる。一方、 $(S - P) \times (A - P)$ の値が大きくなるほど、ガラス繊維用ガラス組成物の液相温度が大きくなり、紡糸性が悪化する。また、 P_2O_5 の含有率が増加すると、熔融ガラスから結晶が生成することを抑制することができる一方で、 SiO_2 および Al_2O_3 と比較して、線膨張係数が大きくなる傾向にある。そこで、 SiO_2 および Al_2O_3 の含有率を、 P_2O_5 によって調整することで、それらの効果を調整することができる。そこで、 $\{(S - P) \times (A - P)\}^{1/2}$ は、ガラス繊維用ガラス組成物の液相温度と、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数とのバランスを表しているものと推定される。

[0048] そこで、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記S、AおよびPが、好ましくは下記式(1-2)を満たす。

$$28.6 \leq \{(S - P) \times (A - P)\}^{1/2} \leq 33.8 \quad \dots (1-2)$$

[0049] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記S、AおよびPが、前記式(1-2)を満たすことで、液相温度がより低くなり、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数がより小さく、弾性率がEガラス以上になる。

[0050] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O

および K_2O を含み、前記 S 、 A および P が、好ましくは下記式 $(2-\alpha)$ を満たし、より好ましくは $(2-\beta)$ を満たし、さらに好ましくは $(2-1)$ を満たす。

$$P \times \{Z / (Z + C + M)\} \times (S / A) \leq 15.50 \quad \cdots (2-\alpha)$$

$$P \times \{Z / (Z + C + M)\} \times (S / A) \leq 12.20 \quad \cdots (2-\beta)$$

$$P \times \{Z / (Z + C + M)\} \times (S / A) \leq 10.72 \quad \cdots (2-1)$$

[0051] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、前記 P が大きくなるほど液相温度が低くなる一方、前記 P が小さくなるほど分相しにくくなる。また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、前記 $Z / (Z + C + M)$ は、2価の金属酸化物の含有率に対する、 ZnO の含有率を表している。2価の金属酸化物の中で、 ZnO は、特に、前記ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数を小さくする一方で、該ガラス繊維用ガラス組成物の分相を抑制する効果が小さい特徴がある。この結果、前記 $Z / (Z + C + M)$ は、大きくなるほど前記ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数が小さくなり、小さくなるほど該ガラス繊維用ガラス組成物が分相しにくくなる。また、 S / A は、大きくなるほど前記ガラス繊維用ガラス組成物が分相しやすく、小さくなるほど該ガラス繊維用ガラス組成物の液相温度が低くなる。

[0052] 以上から、 $P \times \{Z / (Z + C + M)\} \times (S / A)$ は、前記ガラス繊維用ガラス組成物の分相しやすさおよび液相温度と、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数とのバランスを表しているものと推定される。

[0053] そこで、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記 S 、 A および P が、前記式 $(2-1)$ を満たすことで、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数がより小さく、弾性率が E ガラス以上になる。本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物が前記式 $(2-$

1) を満たす場合、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、前記式 (1-2) を満たすことが好ましい。

[0054] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記 S、A および P が、好ましくは、下記式 (1-3) および (2-2) を満たす。

$$29.5 \leq \{ (S-P) \times (A-P) \}^{1/2} \leq 31.2 \quad \dots (1-3)$$

$$7.15 \leq P \times \{ Z / (Z+C+M) \} \times (S/A) \leq 10.40 \quad \dots (2-2)$$

[0055] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、上述の範囲の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、前記 S、A および P が、前記式 (2-1) を満たすことで、液相温度がさらに低くなり、該ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数がさらに小さく、弾性率が E ガラス以上になる。

[0056] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、例えば、全量に対し、 $20.5 \sim 25.0$ 質量%の範囲の Al_2O_3 と、合計で $15.5 \sim 25.0$ 質量%の範囲の ZnO 、 MgO および CaO とを含んでいてもよい。本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、 Al_2O_3 の含有率、並びに、 ZnO 、 MgO および CaO の合計含有率が前記範囲である場合、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、前記式 (1-2) 又は前記式 (2-1) のいずれか一方を満たすことが好ましく、前記式 (1-2) および前記式 (2-1) の両方を満たすことがより好ましく、前記式 (1-3) および前記式 (2-2) の両方を満たすことがさらに好ましい。

[0057] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する、 ZnO 、 MgO および CaO の合計含有率は、好ましくは $15.5 \sim 25.0$ 質量%の範囲であり、より好ましくは $16.0 \sim 23.5$ 質量%の範囲であり、さらに好ましくは $16.5 \sim 22.0$ 質量%の

範囲であり、特に好ましくは17.0～20.5質量%の範囲である。

[0058] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、 B_2O_3 を含んでいてもよい。本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する、 B_2O_3 の含有率は、例えば、10.0質量%以下の範囲であり、好ましくは8.0質量%以下の範囲であり、より好ましくは4.5質量%以下の範囲であり、さらに好ましくは3.5質量%以下の範囲であり、とりわけ好ましくは2.9質量%以下の範囲であり、特に好ましくは2.5質量%以下の範囲であり、殊に好ましくは1.9質量%以下の範囲であり、格段に好ましくは1.5質量%以下の範囲であり、最も好ましくは0.5質量%未満の範囲である。

[0059] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、0.0～1.0質量%の範囲の ZrO_2 を含んでもよい。

[0060] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対する、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 及び P_2O_5 の合計含有量が、例えば、91.0質量%以上の範囲であり、好ましくは、95.0質量%以上の範囲であり、より好ましくは、98.0質量%以上の範囲であり、さらに好ましくは、99.0質量%以上の範囲であり、とりわけ好ましくは、99.3質量%の範囲であり、特に好ましくは、99.5質量%以上の範囲であり、殊に好ましくは、99.7質量%以上の範囲であり、最も好ましくは、99.9質量%以上の範囲である。

[0061] さらに、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、原材料に起因する不純物として、 Sr 、 Ba 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Mo 、 W 、 Ce 、 Y 、 La 、 Bi 、 Gd 、 Pr 、 Sc 、又は、 Yb の酸化物を、該ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、合計で1.00質量%未満の範囲で含んでもよい。特に本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物が、不純物として、 SrO 、 BaO 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Sc_2O_3 、又は、 Yb_2O_3 を含む場合、その含有率が、それぞれ独立に好ましくは0.40質量%未満の範囲であり、より好ましくは、0.20質量%未満の範

囲であり、さらに好ましくは、0.10質量%未満の範囲であり、特に好ましくは、0.05質量%未満であり、最も好ましくは、0.01質量%未満である。

[0062] 前記ガラス繊維用ガラス組成物の各成分の含有率の測定は、軽元素であるLiについてはICP発光分光分析装置を用いて行うことができる。また、その他の元素の含有率の測定は、波長分散型蛍光X線分析装置を用いて行うことができる。

[0063] 測定方法としては、次の方法を挙げることができる。初めに、ガラスバッチを白金ルツボに入れ、電気炉中で、1650℃の温度に、6時間保持して攪拌を加えながら溶融させることにより、均質な溶融ガラスを得る。あるいは、ガラス繊維を白金ルツボに入れ、電気炉中で、1650℃の温度に、6時間保持して攪拌を加えながら溶融させることにより、均質な溶融ガラスを得る。

[0064] 前記ガラスバッチは、ガラス原料を混合して調合したものである。また、前記ガラス繊維は、ガラス繊維表面に有機物が付着している場合、又は、ガラス繊維が有機物（樹脂）中に主に強化材として含まれている場合には、例えば、300～650℃のマッフル炉で0.5～24時間程度加熱する等して、有機物を除去してから用いる。

[0065] 次に、得られた溶融ガラスをカーボン板上に流し出してガラスカレットを作製した後、該ガラスカレットを粉砕し粉末化してガラス粉末を得る。

[0066] 次に、軽元素であるLiについては前記ガラス粉末を酸で加熱分解した後、ICP発光分光分析装置を用いて定量分析する。その他の元素は前記ガラス粉末をプレス機で円盤状に成形した後、波長分散型蛍光X線分析装置を用いて定量分析する。波長分散型蛍光X線分析装置を用いた定量分析は、具体的には、ファンダメンタルパラメーター法によって測定した結果をもとに検量線用試料を作製し、検量線法により分析することができる。なお、検量線用試料における各成分の含有量は、ICP発光分光分析装置によって定量分析することができる。これらの定量分析結果を酸化物換算して各成分の含有

量および全量を計算し、これらの数値から前述した各成分の含有率（質量％）を求めることができる。

[0067] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、後述の方法で測定されるガラス繊維用ガラス組成物の弾性率が、例えば、75 GPa以上の範囲であり、好ましくは80 GPa以上の範囲であり、より好ましくは85 GPa以上の範囲であり、さらに好ましくは88 GPa以上の範囲であり、特に好ましくは90 GPa以上の範囲である。また、上限は特に制限されないが、例えば、100 GPa以下の範囲である。

[0068] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、後述の方法で測定される液相温度が、例えば、1520℃以下の範囲であり、好ましくは1490℃以下の範囲であり、より好ましくは1465℃以下の範囲であり、さらに好ましくは1450℃以下の範囲であり、特に好ましくは1420℃以下の範囲である。また、下限は特に制限されないが、例えば、1350℃以上の範囲である。

[0069] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、後述の方法で測定されるガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数が、例えば、 $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下の範囲であり、より好ましくは $27 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下の範囲であり、さらに好ましくは $24 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下の範囲であり、特に好ましくは $22 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下の範囲である。また、下限は特に制限されないが、例えば、 $16 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以上の範囲である。

[0070] 本実施形態のガラス繊維は、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物から、例えば次のようにして形成することができる。まず、熔融したときに前述の組成となるように調合したガラス原料を熔融炉に供給し、1000ポイズ温度以上の温度域、具体的には1450～1650℃の範囲の温度で熔融する。そして、前記温度で熔融された熔融ガラスを、所定の温度に制御された、1～8000個のノズルチップ又は孔から吐出し、高速で巻き取ることにより引き伸ばしながら冷却し、固化することによりガラス繊維が形成される。

- [0071] ここで、1個のノズルチップ又は孔から吐出され、冷却・固化されたガラス単繊維（ガラスフィラメント）は、通常、真円形の断面形状を有し、2.0～35.0 μm の範囲の直径を有する。一方、前記ノズルチップが、非円形状を有し、熔融ガラスを急冷する突起部や切欠部を有する場合には、温度条件を制御することで、非円形（例えば、楕円形、長円形）の断面形状を有するガラスフィラメントを得ることができる。前記ガラスフィラメントが楕円形又は長円形の断面形状を有する場合、断面形状の短径に対する長径の比（長径／短径）は、例えば、2.0～10.0の範囲にあり、断面積を真円に換算したときの繊維径（換算繊維径）は、例えば、2.0～35.0 μm の範囲にある。
- [0072] 本実施形態のガラス繊維は、通常、前記ガラスフィラメントが、10～8000本の範囲で集束されたガラス繊維束（ガラスストランド）の形状をとり、0.3～10000.0 tex （ g/km ）の範囲の重量を備える。
- [0073] 本実施形態のガラス繊維は、前記ガラスストランドにさらに種々の加工をして得られる、ヤーン、織物、編物、不織布（チョップドストランドマットや多軸不織布を含む。）、チョップドストランド、ロービング、パウダー等の種々の形態を取り得る。
- [0074] 本実施形態のガラス繊維は、ガラスフィラメントの集束性の向上、ガラス繊維と樹脂との接着性の向上、ガラス繊維と樹脂又は無機材料中との混合物中におけるガラス繊維の均一分散性の向上等を目的として、その表面を有機物で被覆されてもよい。このような有機物としては、デンプン、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、変性ポリプロピレン（特にカルボン酸変性ポリプロピレン）、（ポリ）カルボン酸（特にマレイン酸）と不飽和単量体との共重合体等を挙げることができる。また、本実施形態のガラス繊維は、これらの樹脂に加えて、シランカップリング剤、潤滑剤、界面活性剤等を含む樹脂組成物で被覆されていてもよい。また、本実施形態のガラス繊維は、前記樹脂を含まず、シランカップリング剤、界面活性剤等を含む処理剤組成物で被覆されていてもよい。このような樹脂組成物又は

処理剤組成物は、樹脂組成物又は処理剤組成物に被覆されていない状態の本実施形態のガラス繊維の質量を基準として、0.1～2.0質量%の範囲の割合で、該ガラス繊維を被覆する。なお、前記有機物による前記ガラス繊維の被覆は、例えば、該ガラス繊維の製造工程において、ローラー型アプリーター等の公知の方法を用いて樹脂溶液又は樹脂組成物溶液を該ガラス繊維に付与し、その後、該樹脂溶液又は該樹脂組成物溶液の付与された該ガラス繊維を乾燥させることで行うことができる。また、前記有機物による繊維の形態をとる本実施形態のガラス繊維の被覆は、該ガラス繊維を処理剤組成物溶液中に浸漬し、その後、該処理剤組成物の付与された該ガラス繊維を乾燥させることで行うことができる。

[0075] 前記シランカップリング剤としては、アミノシラン、クロルシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン、ビニルシラン、アクリルシラン、カチオンシランを挙げることができる。前記シランカップリング剤は、これらの化合物を単独で使用することもでき、又は、2種類以上を併用することもできる。

[0076] アミノシランとしては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)-N'- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0077] クロルシランとしては、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0078] エポキシシランとしては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0079] メルカプトシランとしては、 γ -メルカプトトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0080] ビニルシランとしては、ビニルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニ

ルベンジルアミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0081] アクリルシランとしては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0082] カチオニックシランとしては、N-(ビニルベンジル) - 2-アミノエチル - 3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、N-フェニル - 3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等を挙げることができる。

[0083] 前記潤滑剤としては、変性シリコンオイル、動物油およびこの水素添加物、植物油およびこの水素添加物、動物性ワックス、植物性ワックス、鉱物系ワックス、高級飽和脂肪酸と高級飽和アルコールとの縮合物、ポリエチレンイミン、ポリアルキルポリアミンアルキルアמיד誘導体、脂肪酸アミド、第4級アンモニウム塩を挙げることができる。前記潤滑剤は、これらを単独で使用することもでき、又は、2種類以上を併用することもできる。

[0084] 動物油としては、牛脂等を挙げることができる。

[0085] 植物油としては、大豆油、ヤシ油、ナタネ油、パーム油、ひまし油等を挙げることができる。

[0086] 動物性ワックスとしては、蜜蝋、ラノリン等を挙げることができる。

[0087] 植物性ワックスとしては、キャンドリラワックス、カルナバワックス等を挙げることができる。

[0088] 鉱物系ワックスとしては、パラフィンワックス、モンタンワックス等を挙げることができる。

[0089] 高級飽和脂肪酸と高級飽和アルコールとの縮合物としては、ラウリルステアレート等のステアリン酸エステル等を挙げることができる。

[0090] 脂肪酸アミドとしては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリエチレンポリアミンと、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸との脱水縮合物等を挙げることができる。

[0091] 第4級アンモニウム塩としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロラ

イド等のアルキルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

[0092] 前記界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を挙げることができる。前記界面活性剤は、これらを単独で使用することもでき、又は、2種類以上を併用することもできる。

[0093] ノニオン系界面活性剤としては、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーブロックコポリマー、アルキルポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーブロックコポリマーエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセロール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンキャスターオイルエーテル、硬化ヒマシ油エチレンオキサイド付加物、アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、グリセロール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、多価アルコールアルキルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレンアルコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、アセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物等を挙げることができる。

[0094] カチオン系界面活性剤としては、塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、アルキルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート、高級アルキルアミン酢酸塩、高級アルキルアミン塩酸塩、高級アルキルアミンへのエチレンオキサイド付加物、高級脂肪酸とポリアルキレンポリアミンとの縮合物、高級脂肪酸とアルカノールアミンとのエステルの塩、高級脂肪酸アミドの塩、イミダゾリン型カチオン性界面活性剤、アルキルピリジニウム塩等を挙げることができる。

[0095] アニオン系界面活性剤としては、高級アルコール硫酸エステル塩、高級ア

ルキルエーテル硫酸エステル塩、 α -オレフィン硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、脂肪酸ハライドとN-メチルタウリンとの反応生成物、スルホコハク酸ジアルキルエステル塩、高級アルコールリン酸エステル塩、高級アルコールエチレンオキサイド付加物のリン酸エステル塩等を挙げることができる。両性界面活性剤としては、アルキルアミノプロピオン酸アルカリ金属塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、アルキルジメチルベタイン等のベタイン型、イミダゾリン型両性界面活性剤等を挙げることができる。

[0096] 本実施形態のガラス繊維織物は、前述の本実施形態のガラス繊維を含む。具体的には、本実施形態のガラス繊維織物は、前述の本実施形態のガラス繊維を、少なくとも経糸又は緯糸の一部として、それ自体公知の織機により製織することより得ることができる。前記織機としては、例えば、エアージェット又はウォータージェット等のジェット式織機、シャトル式織機、レピア織機等を挙げることができる。また、前記織機による織り方としては、例えば、平織、朱子織、ななこ織、綾織等を挙げることができるが、製造効率の観点から好ましくは平織である。

[0097] 本実施形態のガラス繊維織物において、前述の本実施形態のガラス繊維は、 $3.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ の範囲の直径を備えるガラスフィラメントが、 $35 \sim 400$ 本の範囲で集束されて、 $0 \sim 1.0$ 回/ 25 mm の範囲の撚りを備え、 $0.9 \sim 69.0 \text{ tex (g/km)}$ の範囲の質量を備えることが好ましい。

[0098] 本実施形態のガラス繊維織物において、前述の本実施形態のガラス繊維を経糸又は緯糸として用いる場合、経糸織密度は、好ましくは $40 \sim 120$ 本/ 25 mm の範囲であり、緯糸織密度は、好ましくは $40 \sim 120$ 本/ 25 mm の範囲である。

[0099] 本実施形態のガラス繊維織物は、製織された後で、脱油処理、表面処理、および開織処理を施されてもよい。

[0100] 前記脱油処理としては、前記ガラス繊維織物を雰囲気温度が $350^\circ\text{C} \sim 4$

00℃の範囲の温度の加熱炉内に40～80時間の範囲の時間配置し、ガラス繊維に付着している有機物を加熱分解する処理を挙げることができる。

[0101] 前記表面処理としては、前記シランカップリング剤、又は、前記シランカップリング剤および前記界面活性剤を含む溶液中に前記ガラス繊維織物を浸漬し、余分な水を絞液した後、80～180℃の範囲の温度で、1～30分間の範囲の時間、加熱乾燥させる処理を挙げることができる。

[0102] 前記開繊処理としては、例えば、前記ガラス繊維織物の経糸に30～200Nの範囲の張力をかけながら、水流圧力による開繊、液体を媒体とした高周波の振動による開繊、面圧を有する流体の圧力による開繊、ロールによる加圧での開繊等を行い、経糸および緯糸の糸幅を拡幅する処理を挙げることができる。

[0103] 本実施形態のガラス繊維織物は、7.0～190.0g/m²の範囲の単位面積あたりの質量を備え、8.0～200.0μmの範囲の厚さを備えることが好ましい。

[0104] 本実施形態のガラス繊維織物の経糸の糸幅は、110～600μmの範囲であることが好ましく、緯糸の糸幅は、110～600μmの範囲であることが好ましい。

[0105] 本実施形態のガラス繊維織物は、前記シランカップリング剤、又は、前記シランカップリング剤および前記界面活性剤を含む表面処理層を備えてもよい。本実施形態のガラス繊維織物が前記表面処理層を含む場合、該表面処理層は、該表面処理層を含むガラス繊維織物の全量に対して、例えば、0.03～1.50質量%の範囲の質量を備えることができる。

[0106] 本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物は、前述の本実施形態のガラス繊維を含む。具体的には、本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物は、樹脂（熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂）、ガラス繊維、その他の添加剤を含むガラス繊維強化樹脂組成物において、ガラス繊維強化樹脂組成物全量に対して、10～90質量%のガラス繊維を含む。また、本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物は、ガラス繊維強化樹脂組成物全量に対して、90～10質量%

の樹脂を含み、その他の添加剤を0～40質量%の範囲で含む。

[0107] 本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物を形成する熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレン／無水マレイン酸樹脂、スチレン／マレイミド樹脂、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル／スチレン（AS）樹脂、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン（ABS）樹脂、塩素化ポリエチレン／アクリロニトリル／スチレン（ACS）樹脂、アクリロニトリル／エチレン／スチレン（AES）樹脂、アクリロニトリル／スチレン／アクリル酸メチル（ASA）樹脂、スチレン／アクリロニトリル（SAN）樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリカーボネート、ポリアリーレンサルファイド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニルスルホン（PPSU）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、変性ポリフェニレンエーテル（m-PPE）、ポリアリーールエーテルケトン、液晶ポリマー（LCP）、フッ素樹脂、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリアリレート（PAR）、ポリサルフォン（PSF）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリアミノビスマレイミド（PABM）、熱可塑性ポリイミド（TPI）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、エチレン／酢酸ビニル（EVA）樹脂、アイオノマー（IO）樹脂、ポリブタジエン、スチレン／ブタジエン樹脂、ポリブチレン、ポリメチルペンテン、オレフィン／ビニルアルコール樹脂、環状オレフィン樹脂、セルロース樹脂、ポリ乳酸等を挙げることができる。

[0108] 前記ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超高分子量ポリエチレン等を挙げることができる。

[0109] 前記ポリプロピレンとしては、アイソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレンおよびこれらの混合物等を挙げることができる。

- [0110] 前記ポリスチレンとしては、アタクチック構造を有するアタクチックポリスチレンである汎用ポリスチレン（G P P S）、G P P Sにゴム成分を加えた耐衝撃性ポリスチレン（H I P S）、シンジオタクチック構造を有するシンジオタクチックポリスチレン等を挙げることができる。
- [0111] 前記メタクリル樹脂としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、脂肪酸ビニルエステルのうち一種を単独重合した重合体、又は二種以上を共重合した重合体等を挙げることができる。
- [0112] 前記ポリ塩化ビニルとしては、従来公知の乳化重合法、懸濁重合法、マイクロ懸濁重合法、塊状重合法等の方法により重合される塩化ビニル単独重合体、又は、塩化ビニルモノマーと共重合可能なモノマーとの共重合体、又は、重合体に塩化ビニルモノマーをグラフト重合したグラフト共重合体等を挙げることができる。
- [0113] 前記ポリアミドとしては、ポリカプロアミド（ポリアミド6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド46）、ポリテトラメチレンセバカミド（ポリアミド410）、ポリペンタメチレンアジパミド（ポリアミド56）、ポリペンタメチレンセバカミド（ポリアミド510）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド612）、ポリデカメチレンアジパミド（ポリアミド106）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド1010）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド1012）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド11）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ポリアミド116）、ポリドデカンアミド（ポリアミド12）、ポリキシレンアジパミド（ポリアミドXD6）、ポリキシレンセバカミド（ポリアミドXD10）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）、ポリパラキシリレンアジパミド（ポリアミドPXD6）、ポリテトラメチレンテレフタルアミド（ポリアミド4T）、ポリペンタメチレンテレフタルアミド（ポリアミド5T）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（

ポリアミド6 T)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ポリアミド6 I)、ポリノナメチレンテレフタルアミド(ポリアミド9 T)、ポリデカメチレンテレフタルアミド(ポリアミド10 T)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ポリアミド11 T)、ポリドデカメチレンテレフタルアミド(ポリアミド12 T)、ポリテトラメチレンイソフタルアミド(ポリアミド4 I)、ポリビス(3-メチル-4-アミノヘキシル)メタンテレフタルアミド(ポリアミドPACMT)、ポリビス(3-メチル-4-アミノヘキシル)メタンイソフタルアミド(ポリアミドPACMI)、ポリビス(3-メチル-4-アミノヘキシル)メタンドデカミド(ポリアミドPACM12)、ポリビス(3-メチル-4-アミノヘキシル)メタンテトラデカミド(ポリアミドPACM14)等の成分のうち1種、もしくは2種以上の複数成分を組み合わせた共重合体やこれらの混合物等を挙げることができる。

[0114] 前記ポリアセタールとしては、オキシメチレン単位を主たる繰り返し単位とする単独重合体、および、主としてオキシメチレン単位からなり、主鎖中に2～8個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を含有する共重合体等を挙げることができる。

[0115] 前記ポリエチレンテレフタレートとしては、テレフタル酸又はその誘導体と、エチレングリコールを重縮合することにより得られる重合体等を挙げることができる。

[0116] 前記ポリブチレンテレフタレートとしては、テレフタル酸又はその誘導体と、1,4-ブタンジオールを重縮合することにより得られる重合体等を挙げることができる。

[0117] 前記ポリトリメチレンテレフタレートとしては、テレフタル酸又はその誘導体と、1,3-プロパンジオールを重縮合することにより得られる重合体等を挙げることができる。

[0118] 前記ポリカーボネートとしては、ジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネート等の炭酸エステルとを熔融状態で反応させるエステル交換法により得られる重合体、又は、ジヒドロキシアリール化合物とホスゲンと

を反応するホスゲン法により得られる重合体を挙げるができる。

- [0119] 前記ポリアリーレンサルファイドとしては、直鎖型ポリフェニレンサルファイド、重合の後に硬化反応を行うことで高分子量化した架橋型ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンサルファイドサルフォン、ポリフェニレンサルファイドエーテル、ポリフェニレンサルファイドケトン等を挙げるができる。
- [0120] 前記変性ポリフェニレンエーテルとしては、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレン）エーテルとポリスチレンとのポリマーアロイ、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレン）エーテルとスチレン／ブタジエン共重合体とのポリマーアロイ、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレン）エーテルとスチレン／無水マレイン酸共重合体とのポリマーアロイ、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレン）エーテルとポリアミドとのポリマーアロイ、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレン）エーテルとスチレン／ブタジエン／アクリロニトリル共重合体とのポリマーアロイ等を挙げるができる。
- [0121] 前記ポリアリーールエーテルケトンとしては、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリエーテルエーテルケトンケトン（PEEKK）等を挙げるができる。
- [0122] 前記液晶ポリマー（LCP）としては、サーモトロピック液晶ポリエステルである芳香族ヒドロキシカルボニル単位、芳香族ジヒドロキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、脂肪族ジヒドロキシ単位、脂肪族ジカルボニル単位等から選ばれる1種以上の構造単位からなる（共）重合体等を挙げるができる。
- [0123] 前記フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシ樹脂（PFA）、フッ化エチレンプロピレン樹脂（FEP）、フッ化エチレンテトラフルオロエチレン樹脂（ETFE）、ポリビニルフロライド（PVF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリクロ

ロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン／クロロトリフルオロエチレン樹脂（ECTFE）等を挙げることができる。

[0124] 前記アイオノマー（IO）樹脂としては、オレフィン又はスチレンと不飽和カルボン酸との共重合体であって、カルボキシル基の一部を金属イオンで中和してなる重合体等を挙げることができる。

[0125] 前記オレフィン／ビニルアルコール樹脂としては、エチレン／ビニルアルコール共重合体、プロピレン／ビニルアルコール共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物、プロピレン／酢酸ビニル共重合体ケン化物等を挙げることができる。

[0126] 前記環状オレフィン樹脂としては、シクロヘキセン等の単環体、テトラシクロペンタジエン等の多環体、環状オレフィンモノマーの重合体等を挙げることができる。

[0127] 前記ポリ乳酸としては、L体の単独重合体であるポリL-乳酸、D体の単独重合体であるポリD-乳酸、又はその混合物であるステレオコンプレックス型ポリ乳酸等を挙げることができる。

[0128] 前記セルロース樹脂としては、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等を挙げることができる。 また、本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物を形成する前記熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ（EP）樹脂、メラミン（MF）樹脂、フェノール樹脂（PF）、ウレタン樹脂（PU）、ポリイソシアネート、ポリイソシアヌレート、ポリイミド（PI）、ユリア（UF）樹脂、シリコーン（SI）樹脂、フラン（FR）樹脂、ベンゾグアナミン（BR）樹脂、アルキド樹脂、キシレン樹脂、ビスマレイドトリアジン（BT）樹脂、ジアリルフタレート樹脂（PDAP）等を挙げることができる。

[0129] 具体的に、不飽和ポリエステル樹脂としては、脂肪族不飽和ジカルボン酸

と脂肪族ジオールをエステル化反応させることで得ることができる樹脂を挙げることができる。

[0130] ビニルエステル樹脂としては、ビス系ビニルエステル樹脂、ノボラック系ビニルエステル樹脂を挙げることができる。

[0131] エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールM型エポキシ樹脂（4，4′－（1，3－フェニレンジイソプリジエン）ビスフェノール型エポキシ樹脂）、ビスフェノールP型エポキシ樹脂（4，4′－（1，4－フェニレンジイソプリジエン）ビスフェノール型エポキシ樹脂）、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂（4，4′－シクロヘキシジエンビスフェノール型エポキシ樹脂）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェノール基エタン型ノボラック型エポキシ樹脂、縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、キシリレン型エポキシ樹脂やフェニルアラルキル型エポキシ樹脂などのアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、2官能ないし4官能エポキシ型ナフタレン樹脂、ビナフチル型エポキシ樹脂、ナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ノルボルネン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0132] メラミン樹脂としては、メラミン（2，4，6－トリアミノ－1，3，5－トリアジン）とホルムアルデヒドとの重縮合からなる重合体を挙げることができる。

[0133] フェノール樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA型ノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、メチロール型レゾール樹脂、ジメチレンエーテル型レゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂、または、アリールアルキレン型フェノール樹脂

等を挙げることができ、この中の一種、もしくは、二種以上を組み合わせたものを挙げることができる。

[0134] ユリア樹脂としては、尿素とホルムアルデヒドとの縮合によって得られる樹脂を挙げることができる。

[0135] 前記熱可塑性樹脂又は前記熱硬化性樹脂は、単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0136] 前記その他の添加剤としては、ガラス繊維以外の強化繊維（例えば、炭素繊維、金属繊維）、ガラス繊維以外の充填剤（例えば、ガラスパウダー、タルク、マイカ）、難燃剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、流動性改良剤、アンチブロッキング剤、潤滑剤、核剤、抗菌剤、顔料等を挙げることができる。

[0137] 本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物は、例えば、前記チョップドストランドと、前記樹脂とを、二軸混練機にて混練し、得られた樹脂ペレットを用いて射出成形を行うことにより得ることができる。

[0138] また、前記ガラス繊維強化樹脂組成物は、射出圧縮成形法、二色成形法、中空成形法、発泡成形法（超臨界流体発泡成形法含む）、インサート成形法、インモールドコーティング成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法、ブロー成形法、スタンピング成形法、インフュージョン法、ハンドレイアップ法、スプレイアップ法、レジントランスファーモールドディング法、シートモールドディングコンパウンド法、バルクモールドディングコンパウンド法、プルトルージョン法、フィラメントワインディング法等の公知の成形方法を用いて得られたものであってもよい。

[0139] また、本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物は、本実施形態の前記ガラス繊維織物に、それ自体公知の方法により、前記樹脂を含浸させ、半硬化させたプリプレグであってもよい。

[0140] このような成形品の用途としては、例えば、電子機器筐体、電子部品、車両外装部材、車両内装部材、車両エンジン周り部材、マフラー関連部材、高

圧タンク、風力エネルギー用複合材等を挙げることができる。

[0141] 電子部品としては、プリント配線基板等を挙げることができる。

[0142] 車両外装部材としては、バンパー、フェンダー、ボンネット、エアダム、ホイールカバー等を挙げることができる。

[0143] 車両内装部材としては、ドアトリム、天井材等を挙げることができる。

[0144] 車両エンジン周り部材としては、オイルパン、エンジンカバー、インタークマニホールド、エキゾーストマニホールド等を挙げることができる。

[0145] マフラー関連部材としては、消音部材等を挙げることができる。

[0146] 風力エネルギー用複合材としては、風力タービンブレード等を挙げることができる。

[0147] なお、本実施形態のガラス繊維は、本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物以外にも、石膏やセメントといった無機材料の補強材としても好適に用いることができる。例えば、石膏、とりわけ、4～60mmの範囲の厚さを備える石膏ボードの補強材として用いられる場合、前記の範囲のガラス組成を備えるガラス繊維は、石膏の全質量に対して、0.1～4.0質量%の範囲で含まれることができる。

[0148] 次に、本発明の実施例および比較例を示す。

実施例

[0149] [実施例1～12、比較例1～6]

熔融固化後のガラス組成が、表1～3に示される実施例1～12又は、比較例1～6の各ガラス繊維用ガラス組成物の組成となるように、ガラス原料を混合し、ガラスバッチを得た。次に、前記各ガラスバッチについて、後述の評価方法により結晶化の評価を行った。結果を表1～3に示す。

[0150] 次に、実施例1～12又は、比較例1～6のガラス繊維用ガラス組成物に対応するガラスバッチを、80mm径の白金ルツボに入れ、1650℃の温度で6時間加熱して熔融した後、該白金ルツボから取り出し、均質なガラスバルク又はガラスカレットを得た。次いで、得られたガラスバルク又はガラスカレットを、750℃の温度で、8時間加熱して焼き鈍し、試験片を得た。

。次に前記各試験片について、後述の評価方法により、分相の評価を行い、後述の測定方法により弾性率、液相温度および、線膨張係数の測定を行った。結果を表1～3に示す。

[0151] なお、比較例3については、ガラスバルク又はガラスカレットをルツボから取り出した後、すぐにガラス中に結晶が生じてしまい、均質なガラスバルク又はガラスカレットとならなかったため、弾性率、液相温度および、線膨張係数の測定を行っていない。

[0152] 〔結晶化の評価方法〕

ガラスバッチを、80mm径の白金ルツボに入れ、1650℃の温度のマッフル炉で6時間加熱して溶融し、溶融ガラスとした後、該白金ルツボを該マッフル炉から取り出し、室温まで空冷する。前記溶融ガラスが固化するまでの時間内に、ガラスの表面または内部に結晶の析出が見られなかったものを「○」、結晶の析出が目視できるものを「×」と評価する。

[0153] 〔分相の評価方法〕

円板状に加工した試験片を、黒色の板と白色の板との境界上に静置し、該試験片の上面から、該試験片を通して、黒色の板と白色の板との境界面を観察する。前記試験片内に白濁（分相）が見られず、該境界面が明確に観察できる場合を「○」、該試験片内に白濁が見られ、該境界面が明確に観察できない場合を「×」と評価する。

[0154] 〔弾性率の測定方法〕

試験片を、切削加工機、例えばダイヤモンドカッターと研磨機とを用いて、50mm×50mm×5mmの試験片に加工し、JIS R 1602：1995に従って超音波パルス法にて弾性率を測定する。

[0155] 〔液相温度の測定方法〕

ガラスカレットを粉碎し、粒径0.5～1.5mmの範囲のガラス粒子とし、該ガラス粒子40gを180mm×20mm×15mmの白金製ボートに入れ、1000～1550℃の温度勾配を設けた管状電気炉で8時間以上加熱した後、該管状電気炉から取り出し、偏光顕微鏡で観察して、ガラス由来

の結晶（失透）が析出し始めた位置を特定する。次に、前記管状電気炉内の温度をB熱電対を用いて実測し、前記結晶が析出し始めた位置の温度を求めて液相温度とする。

[0156] 〔線膨張係数の測定方法〕

試験片を、切削加工機、例えばダイヤモンドカッターと研磨機とを用いて、4 mm×4 mm×20 mmの試験片に加工する。次に、得られた試験片を昇温速度10℃/分で加熱し、50～200℃の範囲の温度で、熱膨張率測定装置（NETZSCH社製、商品名：DIL402）を用いて伸び量を測定し、該伸び量から線膨張係数を算出することで、ガラス繊維用ガラス組成物の線膨張係数を測定する。

[0157] [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
SiO ₂ (質量%)	56.0	56.0	61.0	56.0	51.0	56.0
Al ₂ O ₃ (質量%)	22.5	22.5	20.0	20.0	25.0	25.0
ZnO (質量%)	17.5	13.5	11.0	16.0	16.0	11.0
MgO (質量%)	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
CaO (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅ (質量%)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
TiO ₂ (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B ₂ O ₃ (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO+MgO (質量%)	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ZnO+MgO+CaO (質量%)	17.5	17.5	15.0	20.0	20.0	15.0
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(MgO+CaO)/ZnO	0.00	0.30	0.36	0.25	0.25	0.36
$[(\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5) \times (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5)]^{1/2}$	31.0	31.0	30.2	28.8	31.4	33.0
$\text{P}_2\text{O}_5 \times [\text{ZnO}/(\text{ZnO} + \text{MgO} + \text{CaO})] \times (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$	9.96	7.68	8.95	8.96	6.53	6.57
結晶化	○	○	○	○	○	○
分相	○	○	○	○	○	○
弾性率(GPa)	89	91	88	90	94	92
液相温度(℃)	1453	1402	1462	1448	1485	1469
線膨張係数(10 ⁻⁷ /K)	21	24	24	27	26	25

[0158]

[表2]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
SiO ₂ (質量%)	60.0	55.3	57.3	65.0	60.0	56.0
Al ₂ O ₃ (質量%)	20.0	21.7	21.8	20.0	22.5	19.5
ZnO (質量%)	20.0	23.0	20.9	15.0	17.5	20.5
MgO (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅ (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0
TiO ₂ (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B ₂ O ₃ (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO+MgO (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO+MgO+CaO (質量%)	20.0	23.0	20.9	15.0	17.5	20.5
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(MgO+CaO)/ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\{(\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5) \times (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5)\}^{1/2}$	34.6	34.6	35.3	36.1	36.7	28.4
$\text{P}_2\text{O}_5 \times \{\text{ZnO}/(\text{ZnO} + \text{MgO} + \text{CaO})\} \times (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.49
結晶化	○	○	○	○	○	○
分相	○	○	○	○	○	○
弾性率(GPa)	90	93	92	88	92	87
液相温度(°C)	1491	1507	1510	1497	1515	1446
線膨張係数($10^{-7}/\text{K}$)	21	24	23	20	22	22

[0159]

[表3]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
SiO ₂ (質量%)	55.0	60.0	68.7	54.5	57.0	53.3
Al ₂ O ₃ (質量%)	25.0	25.0	11.0	24.3	21.5	21.4
ZnO (質量%)	20.0	15.0	10.6	13.5	16.5	12.8
MgO (質量%)	0.0	0.0	2.7	6.5	0.0	3.7
CaO (質量%)	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
P ₂ O ₅ (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8
TiO ₂ (質量%)	0.0	0.0	4.8	0.0	5.0	5.0
B ₂ O ₃ (質量%)	0.0	0.0	2.2	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
Na ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO+MgO (質量%)	0.0	0.0	2.7	7.5	0.0	3.7
ZnO+MgO+CaO (質量%)	20.0	15.0	13.3	21.0	16.5	16.5
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(MgO+CaO)/ZnO	0.00	0.00	0.25	0.56	0.00	0.29
$\{(\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5) \times (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5)\}^{1/2}$	37.1	38.7	27.5	36.4	35.0	29.5
$\text{P}_2\text{O}_5 \times \{ \text{ZnO} / (\text{ZnO} + \text{MgO} + \text{CaO}) \} \times (\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.34
結晶化	○	○	×	○	○	○
分相	○	○	○	○	×	×
弾性率(GPa)	94	93	結晶化 発生のため、測定不可	98	—	—
液相温度(°C)	>1520	>1520		1494	—	—
線膨張係数(10 ⁻⁷ /K)	24	21		32	—	—

[0160] 表1, 2から、実施例1～12のガラス繊維用ガラス組成物によれば、結晶化および分相が見られず、弾性率が75 GPa以上、液相温度が1515℃以下、線膨張係数が $27 \times 10^{-7}/\text{K}$ 以下であって、液相温度が低く、結晶化速度が遅く、分相が抑制されており、線膨張係数が小さく、弾性率が高いガラス繊維を形成することができることが明らかである。

[0161] 一方、表3から、比較例1, 2のガラス繊維用ガラス組成物によれば、液相温度が1520℃超と高く、比較例3のガラス繊維用ガラス組成物によれば、結晶化速度が速く、比較例4のガラス繊維用ガラス組成物によれば、線膨張係数が $30 \times 10^{-7}/\text{K}$ 超と大きく、比較例5, 6のガラス繊維用ガラス組成物によれば、分相を抑制できないことが明らかである。

請求の範囲

[請求項1]

ガラス繊維用ガラス組成物であって、

全量に対し、50.0～70.0質量%の範囲の SiO_2 と、10.0～30.0質量%の範囲の Al_2O_3 と、8.0～25.0質量%の範囲の ZnO と、0.0～8.0質量%の範囲の MgO と、0.0～5.0質量%の範囲の CaO と、0.0～8.0質量%の範囲の P_2O_5 と、0.0～2.5質量%の範囲の TiO_2 と、合計で0.0質量%以上1.0質量%未満の範囲の Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含み、

前記 SiO_2 の含有率をS、前記 Al_2O_3 の含有率をA、前記 ZnO の含有率をZ、前記 MgO の含有率をM、前記 CaO の含有率をC、前記 P_2O_5 の含有率をPとするときに、

前記 ZnO の含有率に対する、前記 CaO および前記 MgO の合計含有率の比 $((M+C)/Z)$ が、0.46以下であり、

前記S、AおよびPが下記式(1-1)を満たすことを特徴とする、ガラス繊維用ガラス組成物。

$$28.0 \leq \{ (S-P) \times (A-P) \}^{1/2} \leq 36.9 \cdot \cdot \cdot (1-1)$$

[請求項2]

請求項1記載のガラス繊維用ガラス組成物において、前記S、AおよびPが、下記式(1-2)を満たすことを特徴とする、ガラス繊維用ガラス組成物。

$$28.6 \leq \{ (S-P) \times (A-P) \}^{1/2} \leq 33.8 \cdot \cdot \cdot (1-2)$$

[請求項3]

請求項1記載のガラス繊維用ガラス組成物において、前記S、AおよびPが、下記式(2-1)を満たすことを特徴とする、ガラス繊維用ガラス組成物。

$$P \times \{Z / (Z + C + M)\} \times (S / A) \leq 10.72 \quad \dots (2-1)$$

[請求項4] 請求項1記載のガラス繊維用ガラス組成物において、前記S、A、Z、M、CおよびPが、下記式(1-3)および(2-2)を満たすことを特徴とする、ガラス繊維用ガラス組成物。

$$29.5 \leq \{(S - P) \times (A - P)\}^{1/2} \leq 31.2 \quad \dots (1-3)$$

$$7.15 \leq P \times \{Z / (Z + C + M)\} \times (S / A) \leq 10.40 \quad \dots (2-2)$$

[請求項5] 請求項1記載のガラス繊維用ガラス組成物において、全量に対し、20.5～25.0質量%の範囲の Al_2O_3 と、合計で15.5～25.0質量%の範囲の ZnO 、 MgO および CaO とを含むことを特徴とする、ガラス繊維用ガラス組成物。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のガラス繊維用ガラス組成物からなることを特徴とする、ガラス繊維。

[請求項7] 請求項6に記載のガラス繊維からなることを特徴とする、ガラス繊維織物。

[請求項8] 請求項6に記載のガラス繊維を含むことを特徴とする、ガラス繊維強化樹脂組成物。