

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いる。

[0003] 近年、電子機器の小型化及び軽量化に伴い、該電子機器に用いられるプリント配線板等の樹脂組成物は、高い剛性や優れた寸法安定性が求められている。このため、前記樹脂組成物の強化用に用いられるガラス繊維もまた、高弾性率と低線膨張係数とを両立することが求められている。

[0004] ガラス繊維の高弾性率と低線膨張係数とを両立するために、本出願人は、 ZnO と P_2O_5 とを含むガラス繊維用ガラス組成物について特許出願している（特願2023-029848、PCT/JP2023/014110）。

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、特願2023-029848、PCT/JP2023/014110に記載のガラス繊維用ガラス組成物から得られたガラス繊維は、弾性率や線膨張係数にバラツキが生じるという不都合がある。

[0006] 本発明者らは、前記不都合の原因について鋭意検討したところ、 ZnO と P_2O_5 とは該ガラス繊維用ガラス組成物を溶融して溶融ガラスとする際に、溶融初期段階では溶解しにくいため溶融中における攪拌が不十分であることにより溶融ガラスの組成にバラツキが生じること、前記溶融ガラスの組成の

バラツキは、 ZnO と P_2O_5 とをともに含むガラス繊維用ガラス組成物では、顕著に生じ、その結果として該溶融ガラスから得られたガラス繊維の弾性率や線膨張係数にバラツキが生じることを知見した。

[0007] なお、本願における前記溶融ガラスの組成のバラツキは、溶融ガラス内部全体にわたって徐々に組成差を生じているものであり、脈理や分相のように局所的に周囲のガラスと組成の異なる異種ガラス領域ないし異種ガラス相を生じる不良とは異なる。なお、脈理とは、周囲のガラス組成と異なるガラス組成を有する数mm以下の筋状の領域のことであり、分相とは、単一相の溶融ガラスが熱等により、数 μm 以下の組成の異なるガラス相を形成する相分離現象のことである。このような異種ガラス領域ないし異なるガラス相は、周囲のガラスとの組成差が大きく、屈折率差が生じるため、肉眼や、光学的方法で観察することができるが、特願2023-029848、PCT/JPP2023/014110に記載の前記ガラス繊維用ガラス組成物は、脈理や分相といった肉眼等で発見できる不具合は生じていない。

[0008] すなわち、本願における前記溶融ガラス組成のバラツキは、本発明者らが前記不都合を解消するために鋭意検討した結果、後述の方法によって観察することではじめて発見されたものである。

[0009] ここで、前記溶融ガラスの溶融中に該溶融ガラスを攪拌する手段として、前記ガラス繊維用ガラス組成物に Fe_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 等の溶融中にガスを発生する成分を添加することが考えられる。前記ガラス繊維用ガラス組成物に前記成分を添加すると、該成分が前記溶融ガラスの溶融中にガスを発生し、発生したガスが上方に移動することにより、該溶融ガラスを攪拌する効果が期待される。

[0010] 一方、前記成分が前記溶融ガラスの溶融中にガスを発生すると、該溶融ガラスの清澄性が低下して、前記ガラス繊維を構成するガラスフィラメントに泡（ホロー）が含まれることとなり、該ガラス繊維を用いるガラス繊維強化樹脂組成物をプリント配線板としたときに該プリント配線板の絶縁信頼性を低下させる原因になり得るという不都合がある。

[0011] そこで、本発明は、かかる不都合を解消して、高弾性率と低線膨張係数とを両立させたガラス繊維を得ることができ、しかも、組成の均一性と清澄性に優れた熔融ガラスを得ることができる、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。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、かかる目的を達成するために検討を重ねた結果、特定の組成を備えるガラス繊維用ガラス組成物において、 ZnO 、 P_2O_5 、 $MxOy$ (Fe_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 からなる群から選択される少なくとも1種以上の酸化物)の含有率を調整することにより、高弾性率と低線膨張係数とを両立させたガラス繊維を得ることができ、しかも、熔融ガラスの組成を均一にすることができ、かつ、該熔融ガラスに含まれる泡の量を低減して該熔融ガラスの清澄性を高くすることができることを見出し、本発明に到達した。

[0013] そこで、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、42.00～70.00質量%の範囲の SiO_2 と、10.00～30.00質量%の範囲の Al_2O_3 と、0.00～8.00質量%の範囲の MgO と、0.00～5.00質量%の範囲の CaO と、2.00～25.00質量%の範囲の ZnO と、0.00～5.00質量%の範囲の TiO_2 と、2.00～17.30質量%の範囲の P_2O_5 と、合計で0.01～2.00質量%の範囲の $MxOy$ (Fe_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 からなる群から選択される少なくとも1種以上の酸化物)とを含み、前記 ZnO の含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 $MxOy$ の含有率 M が、次式(1)を満たすことを特徴とする。

$$0.088 \leq (Z/P) \times M^{1/2} \leq 3.554 \quad \cdots (1)$$

[0014] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 P_2O_5 と、 $MxOy$ とを含むことにより、高弾性率と低線膨張係数とを備えるガラス繊維を得ることができる。

[0015] ここで、ガラス繊維が高弾性率を備えるとは、次の弾性率の測定方法で測定される、該ガラス繊維の弾性率が70.0GPa以上であることを意味し、ガラス繊維が低線膨張係数を備えるとは、次の線膨張係数の測定方法で算出される、該ガラス繊維の線膨張係数が3.0ppm/K以下であることを意味する。

[0016] 〔弾性率の測定方法〕

まず、前記ガラス繊維用ガラス組成物の組成となるように調整されたガラスバッチを、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る。次に、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、試験片を得る。次に、前記試験片を、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の弾性率測定用試験片に加工し、該弾性率測定用試験片を用い、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。

[0017] 〔線膨張係数の測定方法〕

まず、前記弾性率の測定の場合と同一にして得られた試験片を、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、4mm×4mm×20mmの線膨張係数測定用試験片に加工する。次に、得られた線膨張係数測定用試験片を昇温速度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。

[0018] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物によれば、全量に対し、それぞれ前記範囲のSiO₂と、Al₂O₃と、MgOと、CaOと、ZnOと、TiO₂と、P₂O₅と、MxOyとを含み、前記ZnOの含有率Z、前記P₂O₅の含有率P、前記MxOyの含有率Mが、式（1）を満たすことにより、熔融ガラス中でMxOyがガスを発生したときに、発生したガスが該熔融ガラス中に存在する微小な泡を巻き込んで大きな泡となり、この大きな泡が前記溶

融ガラスの上方に浮上して抜けやすくなる。この結果、前記溶融ガラスの清澄性を高くして、前記ガラス繊維用ガラス組成物から得られたガラス繊維に含まれる泡（ホロー）を低減することができる。

[0019] ここで、溶融ガラスの清澄性が高いとは、次の清澄性の評価方法で計測されるガラスバルク 1 g 当たりの泡数が 150 個以上 1000 個未満であることを意味する。

[0020] 〔清澄性の評価方法〕

まず、前記ガラス繊維用ガラス組成物の組成となるように調整されたガラスバッチを 80 mm 径の白金ルツボに入れ、1600℃の温度で3時間溶融した後、該白金ルツボから取り出し、ガラスバルクを得る。次に、得られたガラスバルクを、750℃の温度で2時間加熱した後、8時間かけて室温まで冷却することで焼き鈍し、試験片を得る。次に得られた試験片の中心部を、切削加工機、例えばダイヤモンドカッターを用いて、10 mm×15 mm の大きさに切り出し、#2000 の研磨紙で表面を研磨する。次に、表面を研磨した前記試験片に含まれる泡数を、光学顕微鏡を用いて計測する。

[0021] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物によれば、前記大きな泡が前記溶融ガラスの上方に浮上する際に該溶融ガラスが攪拌されることにより、ZnO と P_2O_5 とが溶解しやすくなり、該溶融ガラスの組成を均一にすることができる。

[0022] ここで、溶融ガラスの組成が均一であるとは、次の組成均一性の評価方法で算出される組成均一性が 10.0% 以下であることを意味する。

[0023] 〔組成均一性の評価方法〕

まず、前記清澄性の評価方法の場合と同一にして得られた試験片の中心部を、切削加工機、例えばダイヤモンドカッターを用いて、上面および底面が 10 mm×15 mm の大きさとなるように切り出し、#2000 の研磨紙で側面を研磨する。次に、表面を研磨した前記試験片の側面について、EDS（エネルギー分散型分光法）によって組成分析を実施し、上面領域と底面領域の組成差を評価する。具体的には、電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-

SEM、日本電子株式会社製、型番：JSM-IT800）およびエネルギー分散型分光装置（日本電子株式会社製、型番：EDS30mm²検出器）を用いて、上面および底面からそれぞれ高さ1mmの範囲の領域について、任意の100μm²以上の視野で、エリア測定を実施し、ガラス繊維用ガラス組成物に含まれる各元素について酸化物換算の含有率（％）を測定する。なお、前記元素の酸化物換算の含有率測定は、上面領域及び底面領域についてそれぞれ3つの異なるエリアで行い、3つのエリアの測定結果の平均値を前記各元素の酸化物換算の含有率とする。各元素ごとに、上面領域における酸化物換算の含有率と底面領域における酸化物換算の含有率との差の絶対値を計算し、検出されたすべての元素について計算した。すべての元素の前記含有率の差の絶対値を足し合わせた値を、組成均一性とする。なお、前記組成均一性は、数値が小さいほど熔融ガラスの組成のバラツキが小さい（均一性に優れる）ことを意味する。

[0024] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、それぞれ前記範囲のSiO₂と、Al₂O₃と、MgOと、CaOと、ZnOと、TiO₂と、P₂O₅と、MxOyとを含み、前記ZnOの含有率Z、前記P₂O₅の含有率P、前記MxOyの含有率Mが、次式（2）を満たすことが好ましい。

$$0.183 \leq (Z/P) \times M^{1/2} \leq 1.775 \quad \cdots (2)$$

[0025] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、それぞれ前記範囲のSiO₂と、Al₂O₃と、MgOと、CaOと、ZnOと、TiO₂と、P₂O₅と、MxOyとを含み、前記ZnOの含有率Z、前記P₂O₅の含有率P、前記MxOyの含有率Mが、式（2）を満たすことにより、高弾性率と低線膨張係数とを備えるガラス繊維を得ることができ、前記熔融ガラスの組成をより均一にすることができることに加え、該熔融ガラスの清澄性をより高くすることができる。

[0026] ここで、熔融ガラスの清澄性がより高いとは、前述の清澄性の評価方法で計測されるガラスバルク1g当たりの泡数が150個未満であることを意味する。また、熔融ガラスの組成がより均一であるとは、前述の組成均一性の

評価方法で算出される組成均一性が8.0%以下であることを意味する。

[0027] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 P_2O_5 と、 MxOy とを含み、前記 ZnO の含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 MxOy の含有率 M が、式(2)を満たすときに、さらに、0.01~2.00質量%の範囲の Fe_2O_3 と、0.01~2.00質量%の範囲の SnO_2 とを含み、前記 Fe_2O_3 の含有率 F 、前記 SnO_2 の含有率 S が、次式(3)を満たすことが好ましい。

$$0.06 \leq S/F \leq 40.75 \quad \dots (3)$$

[0028] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 P_2O_5 と、 MxOy とを含み、前記 ZnO の含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 MxOy の含有率 M が、式(2)を満たすときに、さらに、0.01~2.00質量%の範囲の Fe_2O_3 と、0.01~2.00質量%の範囲の SnO_2 とを含み、前記 Fe_2O_3 の含有率 F 、前記 SnO_2 の含有率 S が、式(3)を満たすことにより、高弾性率と低線膨張係数とを備えるガラス繊維を得ることができ、前記溶融ガラスの清澄性をより高くすることができ、該溶融ガラスの組成をさらに均一にすることができる。

[0029] ここで、溶融ガラスの組成がさらに均一であるとは、前述の組成均一性の評価方法で算出される組成均一性が5.0%以下であることを意味する。

[0030] また、本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 P_2O_5 と、 MxOy とを含み、前記 ZnO の含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 MxOy の含有率 M が、次式(4)を満たすことが好ましい。

$$0.183 \leq (Z/P) \times M^{1/2} \leq 0.582 \quad \dots (4)$$

[0031] 本発明のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 P_2O_5 と、 MxOy とを含み、前記 ZnO の含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前

記 $M \times O_y$ の含有率 M が、式 (4) を満たすことにより、高弾性率と低線膨張係数とを備えるガラス繊維を得ることができ、前記溶融ガラスの清澄性をより高くすることができることに加え、該溶融ガラスの組成をさらに一層均一にすることができる。

[0032] ここで、溶融ガラスの組成がさらに一層均一であるとは、前述の組成均一性の評価方法で算出される組成均一性が 3.0% 以下であることを意味する。

[0033] 本発明のガラス繊維は、前述のいずれかのガラス繊維用ガラス組成物からなるガラスフィラメントを含むことを特徴とする。また、本発明のガラス繊維織物または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

[0034] 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。

[0035] 本実施形態の第 1 の態様のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、42.00~70.00 質量% の範囲の SiO_2 と、10.00~30.00 質量% の範囲の Al_2O_3 と、0.00~8.00 質量% の範囲の MgO と、0.00~5.00 質量% の範囲の CaO と、2.00~25.00 質量% の範囲の ZnO と、0.00~5.00 質量% の範囲の TiO_2 と、2.00~17.30 質量% の範囲の P_2O_5 と、合計で 0.01~2.00 質量% の範囲の $M \times O_y$ (Fe_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の酸化物) とを含み、前記 ZnO の含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 $M \times O_y$ の含有率 M が、次式 (1) を満たし、好ましくは次式 (2) を満たす。

$$0.088 \leq (Z/P) \times M^{1/2} \leq 3.554 \quad \dots (1)$$

$$0.183 \leq (Z/P) \times M^{1/2} \leq 1.775 \quad \dots (2)$$

[0036] 本実施形態の第 1 の態様のガラス繊維用ガラス組成物によれば、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 P_2O_5 と、 $M \times O_y$ とを含むことにより、高弾性率と低線

膨張係数とを備えるガラス繊維を得ることができる。

[0037] また、本実施形態の第1の態様のガラス繊維用ガラス組成物によれば、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 P_2O_5 と、 MxOy とを含み、前記 ZnO の含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 MxOy の含有率 M が、式(1)を満たすことにより、熔融ガラス中で MxOy がガスを発生したときに、発生したガスが該熔融ガラス中に存在する微小な泡を巻き込んで大きな泡となり、この大きな泡が前記熔融ガラスの上方に浮上して抜けやすくなる。この結果、前記熔融ガラスの清澄性を高くして、前記ガラス繊維用ガラス組成物から得られたガラス繊維に含まれる泡（ホロー）を低減することができる。また、前記大きな泡が前記熔融ガラスの上方に浮上する際に該熔融ガラスが攪拌されることにより、 ZnO と P_2O_5 とが溶解しやすくなり、該熔融ガラスの組成を均一にすることができる。

[0038] なお、前記熔融ガラス中において、 Fe_2O_3 は主に $1400\sim1500^\circ\text{C}$ の範囲の温度でガスを発生し、 SnO_2 は主に $1500\sim1630^\circ\text{C}$ の範囲の温度でガスを発生し、 CeO_2 は $1100\sim1400^\circ\text{C}$ の範囲の温度でガスを発生し、 MnO_2 は $1100\sim1400^\circ\text{C}$ の範囲の温度でガスを発生し、 Sb_2O_3 は $1000\sim1300^\circ\text{C}$ の範囲の温度でガスを発生し、 As_2O_3 は $1300\sim1600^\circ\text{C}$ の範囲の温度でガスを発生する。

[0039] さらに、本実施形態の第1の態様のガラス繊維用ガラス組成物によれば、前記 ZnO の含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 MxOy の含有率 M が、式(2)を満たすことにより、高弾性率と低線膨張係数とを備えるガラス繊維を得ることができ、前記熔融ガラスの組成をより均一にすることができることに加え、該熔融ガラスの清澄性をより高くすることができる。

[0040] また、本実施形態の第2の態様のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 P_2O_5 と、 MxOy とを含み、前記 ZnO の含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 MxOy の含有率 M が、式(2)を満たすときに

、0.01～2.00質量%の範囲の Fe_2O_3 と、0.01～2.00質量%の範囲の SnO_2 とを含み、前記 Fe_2O_3 の含有率F、前記 SnO_2 の含有率Sが、次式(3)を満たす。

$$0.06 \leq S/F \leq 40.75 \quad \dots (3)$$

[0041] 本実施形態の第2の態様のガラス繊維用ガラス組成物によれば、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 MxOy とを含み、前記 ZnO の含有率Z、前記 P_2O_5 の含有率P、前記 MxOy の含有率Mが、式(2)を満たすときに、さらに、0.01～2.00質量%の範囲の Fe_2O_3 と、0.01～2.00質量%の範囲の SnO_2 とを含み、前記 Fe_2O_3 の含有率F、前記 SnO_2 の含有率Sが、式(3)を満たすことにより、高弾性率と低線膨張係数とを備えるガラス繊維を得ることができ、前記熔融ガラスの清澄性をより高くすることができ、該熔融ガラスの組成をさらに均一にすることができる。

[0042] さらに、本実施形態の第3の態様のガラス繊維用ガラス組成物は、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 P_2O_5 と、 MxOy とを含み、前記 ZnO の含有率Z、前記 P_2O_5 の含有率P、前記 MxOy の含有率Mが、次式(4)を満たす。

$$0.183 \leq (Z/P) \times M^{1/2} \leq 0.582 \quad \dots (4)$$

[0043] 本実施形態の第3の態様のガラス繊維用ガラス組成物によれば、全量に対し、それぞれ前記範囲の SiO_2 と、 Al_2O_3 と、 MgO と、 CaO と、 ZnO と、 TiO_2 と、 P_2O_5 と、 MxOy とを含み、前記 ZnO の含有率Z、前記 P_2O_5 の含有率P、前記 MxOy の含有率Mが、式(4)を満たすことにより、高弾性率と低線膨張係数とを備えるガラス繊維を得ることができ、前記熔融ガラスの清澄性をより高くすることができることに加え、該熔融ガラスの組成をさらに一層均一にすることができる。

[0044] なお、本実施形態の各態様のガラス繊維用ガラス組成物において、 Z/P の値が大きくなると得られたガラス繊維の線膨張係数が大きくなる傾向があり、 Z/P の値が小さくなると得られたガラス繊維の弾性率が小さくなる傾向

向がある。一方、Mの値が大きくなると熔融ガラス中で発生するガスの量が過剰になり、該熔融ガラスの清澄性が悪化する傾向があり、Mの値が小さくなると該熔融ガラス中で、該熔融ガラスを攪拌するために十分な量のガスを発生することができず、該熔融ガラスの均一性が悪化し、清澄性が悪化する傾向がある。

[0045] そこで、 $(Z/P) \times M^{1/2}$ の値は、得られたガラス繊維の線膨張係数および弾性率と、熔融ガラスの清澄性および組成の均一性とのバランスを示していると考えられる。

[0046] また、本実施形態の第2の態様のガラス繊維用ガラス組成物において、 S/F の値が大きくなると1400～1500℃の温度の範囲での熔融ガラスを攪拌する効果が不十分になるため、熔融ガラスの組成の均一性が悪化する傾向があり、 S/F の値が小さくなると1500～1630℃の温度の範囲での熔融ガラスを攪拌する効果および微小な泡を巻き込む効果が不十分となるため、熔融ガラスの組成の均一性および清澄性が悪化する傾向がある。そこで、 S/F の値は1400～1500℃の温度の範囲での熔融ガラスの攪拌効果と、1500～1630℃の温度の範囲での熔融ガラスの攪拌効果とのバランスを示していると考えられる。

[0047] 前記 S/F の値は、0.20～14.00の範囲であることが好ましく、0.30～1.40の範囲であることが好ましい。

[0048] 本実施形態の前記各態様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42.00質量%未満では、作業温度範囲が狭くなり紡糸中に結晶が晶出してノズルが閉塞する恐れがある。また、 SiO_2 の含有率が70.00質量%超では、1000ポイズ温度が高くなり熔融性が悪化し、熔融しきれなかった SiO_2 が異物としてノズルに流れ込み紡糸中の切断が引き起こされ生産性が悪化する。

[0049] 本実施形態の前記各態様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44.00～65.00質量%の範囲であり、より好ましくは45.00～62.6

0質量%の範囲であり、さらに好ましくは46.30～58.50質量%の範囲であり、特に好ましくは47.90～55.90質量%の範囲であり、殊に好ましくは48.90～54.90質量%の範囲である。

[0050] 本実施形態の前記各態様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10.00質量%未満では、1000ポイズ温度が高くなり熔融性が悪化し、弾性率が低下する。また、 Al_2O_3 の含有率が30.00質量%超では、結晶が析出しやすくなることで作業温度範囲が狭くなり紡糸性が悪化する。

[0051] 本実施形態の前記各態様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19.50～28.40質量%の範囲であり、より好ましくは20.50～27.80質量%の範囲であり、さらに好ましくは22.10～27.20質量%の範囲であり、特に好ましくは22.60～26.40質量%の範囲であり、殊に好ましくは23.20～25.80質量%の範囲である。

[0052] 本実施形態の前記各態様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8.00質量%超では、線膨張係数が小さいガラス繊維を得ることができない。

[0053] 本実施形態の前記各態様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0.00～5.90質量%の範囲であり、より好ましくは0.50～5.40質量%の範囲であり、さらに好ましくは1.10～4.90質量%の範囲であり、特に好ましくは1.50～4.40質量%の範囲であり、殊に好ましくは1.90～2.70質量%の範囲であり、とりわけ好ましくは2.60～3.60質量%の範囲である。

[0054] 本実施形態の前記各態様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5.00質量%超では、液相温度が高くなり紡糸性が悪化する。

[0055] 本実施形態の前記各態様のガラス繊維用ガラス組成物において、ガラス繊維

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0.00～5.00質量%の範囲であり、より好ましくは0.00～2.50質量%の範囲であり、さらに好ましくは0.00～0.90質量%の範囲であり、特に好ましくは0.00～0.40質量%の範囲であり、殊に好ましくは0.00質量%以上0.10質量%未満の範囲であり、とりわけ好ましくは0.00質量%以上0.05質量%未満の範囲である。

[0056] 本実施形態の前記各態様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2.00質量%以下では、1000ポイズ温度が高くなり熔融性が悪化する。また、ZnOの含有率が25.00質量%超では、線膨張係数が小さいガラス繊維を得ることができない。

[0057] 本実施形態の前記各態様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2.50～22.00質量%の範囲であり、より好ましくは3.0～18.00質量%の範囲であり、さらに好ましくは4.10～14.10質量%の範囲であり、特に好ましくは5.20～11.00質量%の範囲であり、殊に好ましくは6.00～10.10質量%の範囲であり、とりわけ好ましくは6.50～9.50質量%の範囲である。

[0058] 本実施形態の前記各態様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、TiO₂の含有率が5.00質量%超では、線膨張係数を低く維持しながら熔融粘度を低下させることができない。また、液相温度が上がりすぎ、作業温度範囲が狭くなる。

[0059] 本実施形態の前記各態様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、TiO₂の含有率は、好ましくは0.00～2.50質量%の範囲であり、より好ましくは、0.00～1.80質量%の範囲であり、さらに好ましくは0.00～1.20質量%の範囲であり、特に好ましくは0.00～0.90質量%の範囲である。

[0060] 本実施形態の前記各態様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2.00質量%未満では、作業温度範囲が狭くなり紡糸中に結晶が晶出してノズルが閉塞する恐れがある。

また、 P_2O_5 の含有率が17.30質量%超では、1000ポイズ温度が高くなり熔融性が悪化し、液相温度が高温になり紡糸することが難しくなる。

[0061] 本実施形態の前記各態様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3.80～17.00質量%の範囲であり、より好ましくは5.50～15.50質量%の範囲であり、さらに好ましくは6.50～14.90質量%の範囲であり、特に好ましくは8.30～13.50質量%の範囲であり、殊に好ましくは10.10～13.60質量%の範囲であり、とりわけ好ましくは11.00～13.30質量%の範囲である。

[0062] 本実施形態の各態様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、0.01～2.00質量%の範囲の $MxOy$ を含む。

[0063] $MxOy$ は、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 からなる群から選択される1つ以上の酸化物である。熔融時の揮発によって設備を汚染してしまい長期間の運用ができなくなることを避けられるため、 $MxOy$ は、金属元素の酸化物である Fe_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MnO_2 からなる群から選択される1つ以上の酸化物であることが好ましく、生産コストの観点から、希土類元素の酸化物ではない Fe_2O_3 、 SnO_2 、 MnO_2 からなる群から選択される1つ以上の酸化物であることがより好ましく、原料の毒性が低いという観点から、 Fe_2O_3 および SnO_2 からなる群から選択される1つ以上の酸化物であることがさらに好ましい。

[0064] 本実施形態の各態様のガラス繊維用ガラス組成物において、ガスが発生させる温度域を広くすることで、熔融ガラスが低温から高温まで温度上昇するまでの長期間にわたって熔融ガラスの攪拌効果を大きくするという観点からは、本実施形態の各態様のガラス繊維用ガラス組成物は、前記群から選択されるいずれか2つ以上の酸化物を含むことが好ましく、 Fe_2O_3 と SnO_2 とを含むことがより好ましい。

- [0065] なお、前記ガラス繊維用ガラス組成物が、 $M \times O_y$ として前記群から選択されるいずれか2つ以上の酸化物を含む場合、 $M \times O_y$ の含有率 M は、 $M \times O_y$ に含まれるすべての酸化物の合計含有率を表す。
- [0066] 本実施形態の前記各態様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、 $M \times O_y$ の含有率が0.01質量%未満では、熔融ガラス中で、該熔融ガラスを攪拌するために十分な量のガスを発生することができない。また、 $M \times O_y$ の含有率が2.00質量%超では、熔融ガラス中で発生するガスの量が過剰になり、該熔融ガラスの清澄性が悪化する。
- [0067] 本実施形態の前記各態様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、 $M \times O_y$ の含有率は、好ましくは0.10～1.40質量%の範囲であり、より好ましくは0.15～1.20質量%の範囲であり、さらに好ましくは0.30～0.90質量%の範囲であり、特に好ましくは0.40～0.60質量%の範囲である。
- [0068] 本実施形態の前記各態様のガラス繊維用ガラス組成物が、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 を含む場合、その含有率は、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対して、それぞれ独立に、0.01～2.00質量%の範囲であり、好ましくは0.01～1.50質量%の範囲であり、より好ましくは0.10～0.90質量%の範囲であり、さらに好ましくは、0.30～0.70質量%の範囲であり、特に好ましくは0.40～0.44質量%の範囲である。
- [0069] 本実施形態の前記各態様のガラス繊維用ガラス組成物が、 Fe_2O_3 と SnO_2 とを含む場合、前記 Fe_2O_3 の含有率 F に対する前記 SnO_2 の含有率 S の比(S/F)は、好ましくは0.06～40.75の範囲であり、より好ましくは0.20～14.00の範囲であり、さらに好ましくは0.25～4.90の範囲であり、特に好ましくは0.30～1.40の範囲である。
- [0070] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、熔融ガラスの熔融粘度を低減させて長繊維化を容易とするという観点からは、 ZrO_2 を含んでもよい。 ZrO_2 を含む場合に、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する ZrO

SiO_2 の含有率は、例えば、3.00質量%以下の範囲であり、好ましくは1.00質量%以下の範囲であり、より好ましくは0.60質量%以下の範囲であり、さらに好ましくは0.40質量%以下の範囲であり、特に好ましくは0.20質量%以下の範囲であり、殊に好ましくは0.10質量%以下の範囲であり、とりわけ好ましくは0.001質量%以下の範囲である。

[0071] 本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物において、紡糸性を向上させ線膨張係数が小さいガラス繊維を得るという観点からは、 B_2O_3 を含んでもよい。 B_2O_3 を含む場合に、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、10.00質量%以下の範囲であり、好ましくは7.90質量%以下の範囲であり、より好ましくは0.50～5.90質量%の範囲であり、さらに好ましくは1.00～4.80質量%の範囲であり、特に好ましくは1.50～3.50質量%の範囲である。

[0072] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、 F_2 及び Cl_2 を含んでもよい。 F_2 及び Cl_2 を含む場合に、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対する F_2 及び Cl_2 の含有率は、合計で、例えば、3.00質量%以下の範囲であり、好ましくは1.00質量%以下の範囲であり、より好ましくは0.40質量%以下の範囲であり、さらに好ましくは0.20質量%以下の範囲であり、特に好ましくは0.10質量%以下の範囲であり、殊に好ましくは0.001質量%以下の範囲である。

[0073] また、本実施形態のガラス繊維用ガラス組成物は、 Li_2O 、 Na_2O 、および、 K_2O を含んでもよい。 Li_2O 、 Na_2O 、および、 K_2O を含む場合に、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、多量に含むとガラス繊維の耐水性が悪化し線膨張係数が悪化するおそれがあるという観点からは、例えば、1.00質量%以下の範囲であり、好ましくは0.50質量%以下の範囲であり、より好ましくは0.10質量%未満の範囲であり、さらに好ましくは0.05質量%以下の範囲であり、特に好ましくは0.02質量%以下の範囲であり、殊に好ましくは0.03質量%以下の範囲であり、最も好ましくは0.01質量%以下

下の範囲である。

- [0074] 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 ZnO の含有率に対する、前記 P_2O_5 の含有率の比 (P_2O_5/ZnO) は、 $0.40 \sim 5.60$ の範囲にあることが好ましい。前記 ZnO の含有率に対する、前記 P_2O_5 の含有率の比 (P_2O_5/ZnO) が、 0.40 未満では、作業温度範囲が小さくなるか、前記ガラス繊維用ガラス組成物からなるガラス繊維の線膨張係数が大きくなる傾向があり、 5.60 超では、 1000 ポイズ温度が高くなりすぎる傾向がある。前記 ZnO の含有率に対する、前記 P_2O_5 の含有率の比 (P_2O_5/ZnO) は、より好ましくは、 $0.70 \sim 4.50$ の範囲であり、さらに好ましくは $0.80 \sim 3.70$ の範囲であり、特に好ましくは $0.90 \sim 2.80$ の範囲であり、殊に好ましくは $0.95 \sim 2.00$ の範囲である。
- [0075] 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 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 TiO_2 、 P_2O_5 及び $MxOy$ の合計含有量が、例えば、 91.0 質量%以上であり、好ましくは、 95.0 質量%以上であり、より好ましくは、 98.0 質量%以上であり、さらに好ましくは、 99.0 質量%以上であり、とりわけ好ましくは、 99.3 質量%であり、特に好ましくは、 99.5 質量%以上であり、殊に好ましくは、 99.7 質量%以上であり、最も好ましくは、 99.9 質量%以上である。
- [0076] 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 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Y 、 La 、 Bi 、 Gd 、 Pr 、 Sc 、 Pb 、 Cd 又は、 Yb の酸化物を、ガラス繊維用ガラス組成物の全量に対し、合計で 3.00 質量%未満の範囲で含んでもよく、好ましくは 2.00 質量%未満の範囲で含んでもよく、より好ましくは 1.00 質量%未満の範囲で含んでもよい。
- [0077] 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 、 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、その含有量は、ガラス繊維用ガラス組成物の全

量に対し、好ましくはそれぞれ独立に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%未満の範囲であり、殊に好ましくは0.01質量%未満の範囲であり、最も好ましくは0.001質量%未満の範囲である。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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及び全量を計算し、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。

[0083] 本実施形態のガラス繊維は、本実施形態の前記各態様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、ガラス原料となる鉱石に含まれる成分と各成分の含有率、及び、熔融過程における各成分の揮発量に基づき、本実施形態の前記各態様のガラス繊維用ガラス組成物の組成となるように、ガラス原料を調合する。次に、調合されたガラス原料（ガラスバッチ）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。次に、前記範囲の温度で熔融されたガラスバッチ（熔融ガラス）を所定の温度に制御された、ブッシングの100～8000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単繊維（ガラスフィラメント）を形成する。

[0084] 本実施形態のガラス繊維を形成する際に、1個のノズルチップ又は孔から吐出され、冷却・固化されたガラスフィラメントは、通常、真円形の断面形状を有し、2.0～35.0 μ mの範囲の直径を有する。低い線膨張係数を求められる用途には、前記ガラスフィラメントは、好ましくは、3.0～6.0 μ mの範囲の直径を有し、より好ましくは、3.0～4.5 μ mの範囲の直径を有する。一方、前記ノズルチップが、非円形形状を有し、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 μ mの範囲にある。

[0085] 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、10～8

000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、 $0.3 \sim 10000.0 \text{ tex (g/km)}$ の範囲の重量を備える。

[0086] 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。

[0087] 本実施形態の前記各態様のガラス繊維用ガラス組成物によれば、得られるガラス繊維の弾性率が、 70.0 GPa 以上の範囲であり、好ましくは 75.0 GPa 以上の範囲であり、より好ましくは 78.0 GPa 以上の範囲であり、さらに好ましくは 79.0 GPa 以上の範囲であり、上限は特に制限されないが、特に好ましくは $80.0 \sim 90.0 \text{ GPa}$ の範囲であり、殊に好ましくは $81.0 \sim 86.0 \text{ GPa}$ の範囲である。

[0088] また、本実施形態の前記各態様のガラス繊維用ガラス組成物によれば、得られるガラス繊維の線膨張係数が、 3.0 ppm/K 以下の範囲であり、好ましくは 2.9 ppm/K 以下の範囲であり、より好ましくは 2.5 ppm/K 未満の範囲であり、下限は特に制限されないが、さらに好ましくは $1.5 \sim 2.3 \text{ ppm/K}$ の範囲であり、特に好ましくは $1.8 \sim 2.2 \text{ ppm/K}$ の範囲である。

[0089] また、本実施形態の前記各態様のガラス繊維用ガラス組成物によれば、得られるガラス繊維の測定周波数 10 GHz における誘電率が $4.4 \sim 5.4$ の範囲であることが好ましく、得られるガラス繊維の測定周波数 10 GHz における誘電正接が $0.0030 \sim 0.0060$ の範囲であることが好ましい。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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ケ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。

[0094] 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、カチオン性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。

[0095] 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。

[0096] 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。

- [0097] 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。
- [0098] 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。
- [0099] 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。
- [0100] 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。
- [0101] 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。
- [0102] 前記潤滑剤としては、変性シリコンオイル、動物油及びこの水素添加物、植物油及びこの水素添加物、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。
- [0103] 動物油としては、牛脂等を挙げることができる。
- [0104] 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。
- [0105] 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。
- [0106] 植物性ワックスとしては、キャンデリラワックス、カルナバワックス等を挙げることができる。
- [0107] 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。
- [0108] 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。

[0109] 脂肪酸アミドとしては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 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等、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。

[0114] 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。

[0115] 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平織であることが好ましい。

[0116] 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、 $3.0 \sim 21.0 \mu\text{m}$ の範囲の直径を備えるガラスフィラメントが、 $35 \sim 20000$ 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、 $0.9 \sim 600.0 \text{ tex (g/km)}$ の範囲の質量を備えることが好ましい。

[0117] 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10～120本／25mmの範囲であり、緯糸織密度は、好ましくは10～120本／25mmの範囲である。

- [0118] 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、及び開織処理を施されてもよい。
- [0119] 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℃～400℃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。
- [0120] 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及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。
- [0121] 前記開織処理としては、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、水流圧力による開織、液体を媒体とした高周波の振動による開織、面圧を有する流体の圧力による開織、ロールによる加圧での開織等を行い、経糸及び緯糸の糸幅を拡幅する処理を挙げることができる。
- [0122] 本実施形態のガラス繊維織物は、7.0～750.0g/m²の範囲の単位面積あたりの質量を備え、8.0～500.0μmの範囲の厚さを備えることが好ましい。
- [0123] 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。
- [0124] 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及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。

[0125] 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、例えば、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、例えば、90～100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。

[0126] 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。

[0127] 前記ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン（H D P E）、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン（L D P E）、直鎖状低密度ポリエチレン（L L D P E）、超高分子量ポリエチレン等を挙げることができる。

[0128] 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及びこれらの混合物等を挙げることができる。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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10

12)、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6T)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ポリアミド6I)、ポリノナメチレンテレフタルアミド(ポリアミド9T)、ポリデカメチレンテレフタルアミド(ポリアミド10T)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ポリアミド11T)、ポリドデカメチレンテレフタルアミド(ポリアミド12T)、ポリテトラメチレンイソフタルアミド(ポリアミド4I)、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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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溶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ことができる。

[0138] 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ことができる。

[0139] 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ことができる。

[0140] 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(P E K)、ポリエーテルエーテルケトン(P E E K)、ポリエーテルケトンケトン(P E K K)、ポリエーテルエーテルケトンケトン(P E E K K)等を挙げることができる。

[0141] 前記液晶ポリマー(L C P)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）重合体等を挙げることができる。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 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。

[0147] 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（E P）樹脂、メラミン（M F）樹脂、フェノール樹脂（P F）、ウレタン樹脂（P U）、ポリイソシアネート、ポリイソシアヌレート、ポリイミド（P I）、ユリア（U F）樹脂、シリコーン（S I）樹脂、フラン（F R）樹脂、ベンゾグアナミン（B R）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（B T）樹脂、ジアリルフタレート樹脂（P D A P）、熱硬化型ポリフェニレンエーテル樹脂等を挙げることができる。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] 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、アリア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。

[0153] 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。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 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ニング法、シートモールドニングコンパウンド法

、バルクモル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。

[0158] 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。

[0159] 本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物からなる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。

[0160] 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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] 次に、本発明の実施例及び比較例を示す。

実施例

[0168] [実施例1～12、比較例1～6]

表 1～3 に示す実施例 1～12、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調合された、各ガラスバッチについて、次の測定方法により、弾性率、線膨張係数、誘電率、および誘電正接の測定を行い、次の評価方法により、溶融ガラスの清澄性、および、溶融ガラスの組成の均一性を評価した。結果を表 1～3 に示す。

[0169] なお、比較例 3 は、PCT/J P 2 0 2 3 / 0 1 4 1 1 0 における実施例 1 の組成と同一であり、比較例 4 は、特願 2 0 2 3 - 0 2 9 8 4 8 における実施例 2 の組成と同一である。

[0170] また、実施例 1 のガラス繊維用ガラス組成物から得られるガラス繊維の弾性率は 82.6 GPa、線膨張係数は 2.2 ppm/K、10 GHz における誘電率は 4.7、10 GHz における誘電正接は 0.0043 であり、28 GHz における誘電率は 4.6、28 GHz における誘電正接は 0.0057 であり、56 GHz における誘電率は 4.6、56 GHz における誘電正接は 0.0071 であり、該組成物から得られる溶融ガラスの清澄性は「A」、組成均一性は 0.6% であった。

[0171] [弾性率の測定方法]

まず、前記ガラス繊維用ガラス組成物の組成となるように調整されたガラスバッチを、80 mm 径の白金ルツボに入れ、1650℃の温度で6時間加熱して溶融した後、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る。次に、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、試験片を得る。次に、前記試験片を、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、50 mm×50 mm×5 mm の弾性率測定用試験片に加工し、該弾性率測定用試験片を用い、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。

[0172] [線膨張係数の測定方法]

まず、前記弾性率の測定の場合と同一にして得られた試験片を、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×2

0 mmの線膨張係数測定用試験片に加工する。次に、得られた線膨張係数測定用試験片を昇温速度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。

[0173] 〔清澄性の評価方法〕

まず、前記ガラス繊維用ガラス組成物の組成となるように調整されたガラスバッチを80 mm径の白金ルツボに入れ、1600℃の温度で3時間溶融した後、該白金ルツボから取り出し、ガラスバルクを得る。次に、得られたガラスバルクを、750℃の温度で2時間加熱した後、8時間かけて室温まで冷却することで焼き鈍し、試験片を得る。次に得られた試験片の中心部を、切削加工機、例えばダイヤモンドカッターを用いて、10 mm×15 mmの大きさに切り出し、#2000の研磨紙で表面を研磨する。次に、表面を研磨した前記試験片に含まれる泡数を、光学顕微鏡を用いて計測し、ガラスバルク1 g当たりの泡数が150個未満であるものを「A」、150個以上1000個未満であるものを「B」、1000個以上であるものを「C」と評価する。

[0174] 〔組成均一性の評価方法〕

まず、前記清澄性の評価方法の場合と同一にして得られた試験片の中心部を、切削加工機、例えばダイヤモンドカッターを用いて、上面および底面が10 mm×15 mmの大きさとなるように切り出し、#2000の研磨紙で表面を研磨する。次に、表面を研磨した前記試験片の側面について、EDS（エネルギー分散型分光法）によって組成分析を実施し、上面領域と底面領域の組成差を評価する。具体的には、電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM、日本電子株式会社製、型番：JSM-IT800）およびエネルギー分散型分光装置（日本電子株式会社製、型番：EDS30 mm²検出器）を用いて、上面および底面からそれぞれ高さ1 mmの範囲の領域について、任意の100 μm²以上の視野で、エリア測定を実施し、ガラス繊維用ガラス組成物に含まれる各元素について酸化物換算の含有率（%）を測定する。なお

、前記元素の酸化物換算の含有率測定は、上面領域及び底面領域についてそれぞれ3つの異なるエリアで行い、3つのエリアの測定結果の平均値を前記各元素の酸化物換算の含有率とする。各元素ごとに、上面領域における酸化物換算の含有率と底面領域における酸化物換算の含有率との差の絶対値を計算し、検出されたすべての元素について計算する。すべての元素の前記含有率の差の絶対値を足し合わせた値を、組成均一性とする。なお、前記組成均一性は、数値が小さいほど熔融ガラスの組成のバラツキが小さい（均一性に優れる）ことを意味する。

[0175] 「誘電率及び誘電正接の測定方法」

10GHz以下における誘電率（誘電定数 D_k ）及び誘電正接（散逸率 D_f ）については、まず、試験片を研磨し、80mm×3mm（厚さ1mm）の研磨試験片を作成する。次いで、得られた研磨試験片を、絶乾後、23℃、湿度60%の室内に24時間保管する。次いで、得られた研磨試験片につき、JIS C 2565：1992に準拠し、株式会社エーイーティー製空洞共振器法誘電率測定装置ADMS010c1（商品名）を用いて、10GHzにおける誘電率（誘電定数 D_k ）及び誘電正接（散逸率 D_f ）を測定する。

[0176] 10GHz超における誘電率（誘電定数 D_k ）及び誘電正接（散逸率 D_f ）については、まず、試験片を研磨し、37mm×37mm（厚さ0.3mm）の研磨試験片を作成する。次いで、得られた研磨試験片を、絶乾後、25℃、湿度50%の室内に24時間保管する。次いで、得られた研磨試験片につき、平衡形円板共振器法によって、28GHzおよび56GHzにおける誘電率（誘電定数 D_k ）及び誘電正接（散逸率 D_f ）を測定する。

[0177]

[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%)	50.26	55.49	45.45	50.15	51.43	56.46
Al ₂ O ₃ (質量%)	25.33	28.25	21.17	24.08	25.21	18.55
MgO(質量%)	3.02	5.01	0.20	3.51	4.02	0.00
CaO(質量%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.51
ZnO(質量%)	7.04	4.00	13.10	10.03	6.05	16.04
TiO ₂ (質量%)	0.50	0.00	1.17	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅ (質量%)	10.64	6.87	13.83	9.83	5.93	3.93
Fe ₂ O ₃ (質量%)	0.45	0.10	0.04	0.75	1.00	0.01
SnO ₂ (質量%)	0.05	0.10	0.50	0.75	0.01	0.69
B ₂ O ₃ (質量%)	2.71	0.18	4.54	0.90	6.35	1.81
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O(質量%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
GeO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MxOy(質量%)	0.50	0.20	0.54	1.50	1.01	0.70
(Z/P) × M ^{1/2}	0.468	0.260	0.696	1.250	1.025	3.415
SnO ₂ /Fe ₂ O ₃	0.11	1.00	12.50	1.00	0.01	69.00
合計(質量%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
清澄性	A	A	A	A	A	A
組成均一性(%)	0.6	1.8	4.2	3.4	7.1	8.8
弾性率(GPa)	82.6	91.1	74.8	84.8	82.4	83.6
線膨張係数(ppm/K)	2.2	2.3	2.1	2.3	2.5	2.4

[0178]

[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%)	53.07	61.12	64.05	43.53	53.07	53.07
Al ₂ O ₃ (質量%)	19.53	12.07	14.81	29.22	19.53	19.53
MgO(質量%)	0.00	5.03	5.00	6.05	0.00	0.00
CaO(質量%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO(質量%)	20.03	10.27	9.02	2.12	20.03	20.03
TiO ₂ (質量%)	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅ (質量%)	6.37	5.23	3.92	14.32	6.37	6.37
Fe ₂ O ₃ (質量%)	0.40	0.75	0.50	0.50	0.00	0.00
SnO ₂ (質量%)	0.60	1.00	0.50	0.00	0.00	0.00
B ₂ O ₃ (質量%)	0.00	4.53	0.00	4.26	0.00	0.00
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O(質量%)	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00
MnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00
CeO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
MxOy(質量%)	1.00	1.75	1.00	0.50	1.00	1.00
$(Z/P) \times M^{1/2}$	3.144	2.598	2.301	0.105	3.144	3.144
SnO ₂ /Fe ₂ O ₃	1.50	1.33	1.00	0.00	計算不可	計算不可
合計(質量%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
清澄性	A	B	B	B	B	B
組成均一性(%)	8.6	2.4	3.8	1.4	9.4	9.3
弾性率(GPa)	85.0	76.2	84.8	82.8	84.8	85.2
線膨張係数(ppm/K)	2.2	2.5	2.5	2.5	2.3	2.3

[0179]

[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%)	63.04	53.74	56.00	52.50	45.50	43.06
Al ₂ O ₃ (質量%)	16.22	20.17	22.50	24.00	20.22	25.04
MgO(質量%)	0.00	3.02	0.00	2.50	5.06	0.00
CaO(質量%)	0.00	0.00	0.00	0.00	2.02	0.00
ZnO(質量%)	15.51	2.52	17.50	8.50	0.00	30.05
TiO ₂ (質量%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.81	0.00
P ₂ O ₅ (質量%)	4.22	15.81	4.00	10.00	19.82	0.00
Fe ₂ O ₃ (質量%)	1.00	0.20	0.00	0.00	0.10	0.30
SnO ₂ (質量%)	0.01	0.00	0.00	0.00	0.10	0.20
B ₂ O ₃ (質量%)	0.00	4.54	0.00	2.50	6.37	1.35
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O(質量%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CeO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MxOy(質量%)	1.01	0.20	0.00	0.00	0.20	0.50
$(Z/P) \times M^{1/2}$	3.694	0.071	0.000	0.000	0.000	計算不可
SnO ₂ /Fe ₂ O ₃	0.01	0.00	計算不可	計算不可	1.00	0.67
合計(質量%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
清澄性	C	C	C	C	B	A
組成均一性(%)	10.2	5.0	19.4	17.0	0.6	14.6
弾性率(GPa)	82.2	71.7	88.6	83.4	69.2	96.5
線膨張係数(ppm/K)	2.0	1.8	2.2	2.1	2.4	3.1

[0180] 表1, 2から、全量に対し、42.00～70.00質量%の範囲のSiO₂と、10.00～30.00質量%の範囲のAl₂O₃と、0.00～8.00質量%の範囲のMgOと、0.00～5.00質量%の範囲のCaOと、2.00～25.00質量%の範囲のZnOと、0.00～5.00質量%の範囲のTiO₂と、2.00～17.30質量%の範囲のP₂O₅と、合計で0.01～2.00質量%の範囲のMxOyとを含み、前記ZnOの含有率Z、前記P₂O₅の含有率P、前記MxOyの含有率Mが、前記式(1)を満たす実施例1～10のガラス繊維用ガラス組成物によれば、高弾性率と低線膨張係数とを両立することができ、熔融ガラスの清澄性を高くし、熔融ガラスの組成を均一にすることができることが明らかである。

[0181] 一方、表3から、 $(Z/P) \times M^{1/2}$ の値が3.554超であって前記式(

1) の範囲外となる比較例 1 のガラス繊維用ガラス組成物によれば、清澄性が低く、熔融ガラスの組成を均一にすることができないことが明らかである。また、 $(Z/P) \times M^{1/2}$ の値が 0.088 未満であって前記式 (1) の範囲外となる比較例 2 のガラス繊維用ガラス組成物によれば、清澄性が低いことが明らかである。また、 $M \times O_y$ の含有率が 0.00% である比較例 3 および比較例 4 のガラス繊維用ガラス組成物によれば、清澄性が低く、熔融ガラスの組成を均一にすることができないことが明らかである。また、 ZnO の含有率が 0.00% である比較例 5 のガラス繊維用ガラス組成物によれば、高弾性率のガラス繊維とすることができないことが明らかである。また、 P_2O_5 の含有率が 0.01% である比較例 6 のガラス繊維用ガラス組成物によれば、低線膨張係数のガラス繊維とすることが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、42.00～70.00質量%の範囲の SiO_2 と、
10.00～30.00質量%の範囲の Al_2O_3 と、
0.00～8.00質量%の範囲の MgO と、
0.00～5.00質量%の範囲の CaO と、
2.00～25.00質量%の範囲の ZnO と、
0.00～5.00質量%の範囲の TiO_2 と、
2.00～17.30質量%の範囲の P_2O_5 と、
合計で0.01～2.00質量%の範囲の MxOy (Fe_2O_3 、
 SnO_2 、 CeO_2 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 からなる群から選
択される少なくとも1種以上の酸化物)とを含み、
前記 ZnO の含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 MxOy の
含有率 M が、次式(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。
$$0.088 \leq (Z/P) \times M^{1/2} \leq 3.554 \quad \cdots (1)$$
- [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 ZnO の
含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 MxOy の含有率 M が、次
式(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。
$$0.183 \leq (Z/P) \times M^{1/2} \leq 1.775 \quad \cdots (2)$$
- [請求項3] 請求項2記載のガラス繊維用ガラス組成物において、
0.01～2.00質量%の範囲の Fe_2O_3 と、
0.01～2.00質量%の範囲の SnO_2 とを含み、
前記 Fe_2O_3 の含有率 F 、前記 SnO_2 の含有率 S が、次式(3)
を満たすことを特徴とする、ガラス繊維用ガラス組成物。
$$0.06 \leq S/F \leq 40.75 \quad \cdots (3)$$
- [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 ZnO の
含有率 Z 、前記 P_2O_5 の含有率 P 、前記 MxOy の含有率 M が、次

式（４）を満たすことを特徴とする、ガラス繊維用ガラス組成物。

$$0.183 \leq (Z/P) \times M^{1/2} \leq 0.582 \quad \dots (4)$$

[請求項5] 請求項１記載のガラス繊維用ガラス組成物からなるガラスフィラメントを含むことを特徴とする、ガラス繊維。

[請求項6] 請求項５記載のガラス繊維を含むことを特徴とする、ガラス繊維織物。

[請求項7] 請求項５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。