

明 細 書

発明の名称：

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、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、樹脂成形品の強度を向上させるために種々の用途で広く用いられおり、該樹脂成形品は、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プリント配線板等の部品に用いられている。

[0003] 一般に、ガラスのような誘電体は交流電場に対してエネルギーの一部を熱として吸収する（誘電損失という）ので、前記樹脂成形品を前記電子機器の筐体又は部品に用いると、該樹脂成形品が発熱するという問題がある。

[0004] ここで、ガラスに吸収される誘電損失はガラスの成分及び構造により定まる誘電率及び誘電正接に比例し、次の式で表される。

$$W = k f \times \varepsilon^{1/2} \times \tan \delta$$

[0005] ここで、Wは誘電損失、kは定数、fは周波数、 ε は誘電率、 $\tan \delta$ は誘電正接を表す。前記式から、誘電率及び誘電正接が大きい程、また周波数が高い程、誘電損失が大きくなり、前記樹脂成形品の発熱が大きくなることわかる。

[0006] 近年、前記電子機器に用いられる交流電流の周波数（前記式のf）が高くなっていることを受けて、誘電損失を低減するために、前記電子機器の筐体又は部品に用いられるガラス繊維に、より低い誘電率及びより低い誘電正接を備えることが求められている。また、上記式で、 $1/2$ 乗される、誘電率 ε と比較して、その低減が誘電損失エネルギー低減に与える影響が大きいことから、より低い誘電正接を実現することが特に求められている。

[0007] 誘電正接が極めて低いガラス繊維として、ガラス組成の全量に対する、S

SiO_2 の含有率が90質量%以上、特に99質量%以上である石英ガラス組成を備えるガラス繊維が知られている（例えば、特許文献1参照）。また、このように SiO_2 の含有率が高いガラス組成を備えるガラス繊維を製造する方法として、 SiO_2 以外の、酸に易溶である成分を含む母ガラス組成から、 SiO_2 以外の成分を酸溶液に溶出させる方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。

[0008] なお、誘電正接が極めて低いとは、ガラス繊維の測定周波数28GHzにおける誘電正接が0.0010未満であることを意味する。ガラス繊維の測定周波数28GHzにおける誘電正接は後述の方法で測定することができる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2009-263569号公報

特許文献2：特開平9-169548号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、前記特許文献2の方法で得られた、ガラス組成の全量に対する SiO_2 の含有率が高いガラス繊維は、必ずしも極めて低い誘電正接を備えず、極めて低い誘電正接を備える場合であっても、該ガラス繊維を含むガラス繊維製品、特に軽薄短小なガラス繊維製品、とりわけガラス繊維織物において、工業的な加工や運搬に耐える十分な取扱性を備えることができない場合があるという不都合がある。

[0011] 本発明は、かかる不都合を解消して、極めて低い誘電正接を備え、かつ、十分な取扱性を備えるガラス繊維を提供することを目的とする。

[0012] また、本発明は、本発明のガラス繊維を含む、ガラス繊維織物及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

[0013] かかる目的を達成するために、本発明のガラス繊維は、ガラス組成の全量に対して、 $92.50 \sim 99.99$ 質量%の範囲の SiO_2 と、 $0.01 \sim 5.00$ 質量%の範囲の TiO_2 と、 $0.00 \sim 2.50$ 質量%の範囲の Al_2O_3 と、を含むガラス組成からなり、該ガラス繊維の引張破断応力が、 $1.0 \sim 100.0 \text{ MPa}$ の範囲にあり、 SiO_2 の含有率 S と、 TiO_2 の含有率 T と、該ガラス繊維の引張破断応力 BS とが次式(1)を満たすことを特徴とする。

$$5.2 \leq BS \times (T / (100 - S))^2 \leq 33.8 \quad \dots (1)$$

[0014] 本発明のガラス繊維は、 SiO_2 、 TiO_2 及び Al_2O_3 の含有率が前記の範囲にあるガラス組成を備え、該ガラス繊維の引張破断応力が前記の範囲にあり、前記 S 、 T 及び BS が式(1)を満たすことにより、極めて低い誘電正接を備え、かつ、十分な取扱性を備えることができる。

[0015] また、本発明のガラス繊維は、前記 S 、 T 及び BS が次式(2)を満たすことが好ましい。

$$9.1 \leq BS \times (T / (100 - S))^2 \leq 33.5 \quad \dots (2)$$

[0016] 本発明のガラス繊維は、前記 S 、 T 及び BS が式(2)を満たすことにより、極めて低い誘電正接をより確実に備え、かつ、優れた取扱性を備えることができる。

[0017] また、本発明のガラス繊維は、前記 S 、 T 及び BS が次式(3)を満たすことが好ましい。

$$20.1 \leq BS \times (T / (100 - S))^2 \leq 33.1 \quad \dots (3)$$

[0018] 本発明のガラス繊維は、前記 S 、 T 及び BS が式(3)を満たすことにより、特に極めて低い誘電正接を備え、かつ、優れた取扱性を備えることができる。ここで、特に極めて低い誘電正接を備えるとは、ガラス繊維の測定周波数 28 GHz における誘電正接が、 0.0005 以下であることを意味す

る。ガラス繊維の測定周波数 28 GHz における誘電正接は後述の方法で測定することができる。

[0019] また、本発明のガラス繊維織物は、前述の本発明のガラス繊維を含むことを特徴とする。

[0020] また、本発明のガラス繊維強化樹脂組成物は、前述の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

[0021] 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。

[0022] 本実施形態のガラス繊維は、ガラス組成の全量に対して、92.50～99.99質量%の範囲の SiO_2 と、0.01～5.00質量%の範囲の TiO_2 と、0.00～2.50質量%の範囲の Al_2O_3 と、を含むガラス組成からなり、該ガラス繊維の引張破断応力が、1.0～100.0MPaの範囲にあり、 SiO_2 の含有率Sと、 TiO_2 の含有率Tと、該ガラス繊維の引張破断応力BSとが次式(1)を満たす。

$$5.2 \leq BS \times (T / (100 - S))^2 \leq 33.8 \quad \cdots (1)$$

[0023] 本実施形態のガラス繊維によれば、 SiO_2 、 TiO_2 及び Al_2O_3 の含有率が前記の範囲にあるガラス組成を備え、該ガラス繊維の引張破断応力が前記の範囲にあり、前記S、T及びBSが式(1)を満たすことにより、極めて低い誘電正接を備え、かつ、十分な取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性を備えることができる。

[0024] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成において、該ガラス組成の全量に対し、 SiO_2 の含有率が、92.50質量%未満であると、該ガラス繊維の誘電正接を十分に低減することができない。また、前記ガラス繊維の SiO_2 の含有率が前記ガラス組成の全量に対し、99.99質量%超であると、該ガラス繊維のしなやかさが失われ、取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性が悪化する。

[0025] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成において、該ガラス繊維の

誘電正接の低減と該ガラス繊維の取扱性との両立という観点からは、 SiO_2 の含有率は、該ガラス組成の全量に対して、好ましくは、 $97.10 \sim 99.40$ 質量%の範囲にあり、より好ましくは、 $98.10 \sim 98.90$ 質量%の範囲にある。

[0026] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成において、該ガラス組成の全量に対し、 TiO_2 の含有率が、 0.01 質量%未満であると、該ガラス繊維の取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性が悪化する。また、前記ガラス繊維の TiO_2 の含有率が前記ガラス組成の全量に対し、 5.00 質量%超であると、該ガラス繊維の誘電正接を十分に低減することができない。

[0027] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成において、該ガラス繊維の誘電正接の低減と該ガラス繊維の取扱性との両立という観点からは、 TiO_2 の含有率は、該ガラス組成の全量に対して、好ましくは、 $0.11 \sim 3.50$ 質量%の範囲にあり、より好ましくは、 $0.31 \sim 1.94$ 質量%の範囲にあり、さらに好ましくは、 $0.51 \sim 1.80$ 質量%の範囲にあり、とりわけ好ましくは、 $0.71 \sim 1.64$ 質量%の範囲にあり、特に好ましくは、 $0.72 \sim 1.44$ 質量%の範囲にあり、殊に好ましくは、 $0.73 \sim 1.20$ 質量%の範囲にあり、最も好ましくは、 $0.75 \sim 0.99$ 質量%の範囲にある。

[0028] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成において、該ガラス組成の全量に対し、 Al_2O_3 の含有率が 2.50 質量%超であると、該ガラス繊維の誘電正接を十分に低減することができない。

[0029] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成において、該ガラス繊維の誘電正接の低減と該ガラス繊維の取扱性との両立という観点からは、 Al_2O_3 の含有率は、該ガラス組成の全量に対して、好ましくは、 $0.00 \sim 0.34$ 質量%の範囲にあり、より好ましくは、 $0.00 \sim 0.24$ 質量%の範囲にあり、さらに好ましくは、 $0.00 \sim 0.20$ 質量%の範囲にあり、とりわけ好ましくは、 $0.00 \sim 0.14$ 質量%の範囲にあり、特に好ましくは

、0.00～0.10質量%の範囲にあり、殊に好ましくは、0.00～0.09質量%の範囲にあり、最も好ましくは、0.01～0.09質量%の範囲にある。

[0030] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成は、不純物として、Li、Na、K、Mg、Ca、B、P、Fe、Sn、Sr、Ba、Mn、Co、Ni、Cu、Cr、Mo、W、Ce、Y、La、Bi、Gd、Pr、Sc、又は、Ybの酸化物を、該ガラス組成の全量に対し、合計で1.00質量%未満の範囲で含んでもよく、好ましくは、合計で0.50質量%未満の範囲で含んでもよく、より好ましくは、合計で0.20質量%未満の範囲で含んでもよい。

[0031] 特に、本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成が、不純物として、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 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、その含有率は、該ガラス組成の全量に対し、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、0.03質量%未満の範囲であり、最も好ましくは、0.01質量%未満の範囲である。

[0032] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成は、不純物として、 F_2 、 Cl_2 、 SO_3 を、該ガラス組成の全量に対し、それぞれ独立に、0.20質量%未満の範囲でも含んでもよく、好ましくは、0.10質量%未満の範囲で含んでもよく、より好ましくは、0.05質量%未満の範囲で含んでもよく、さらに好ましくは、0.03質量%未満の範囲で含んでもよく、最も好ましくは、0.01質量%未満の範囲で含んでもよい。

[0033] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成における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。

[0034] 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、ガラス繊維を粉砕し粉末化してガラス粉末を得る。前記ガラス繊維は、該ガラス繊維表面に有機物が付着している場合、又は、該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、 $300\sim650^{\circ}\text{C}$ のマッフル炉で $0.5\sim24$ 時間程度加熱する等して、有機物を除去してから用いる。

[0035] 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。

[0036] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成において、 TiO_2 の含有率に対する Al_2O_3 の含有率の比（ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ）は、前記ガラス繊維の取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性を保ちつつ該ガラス繊維の誘電正接をより低減させるという観点からは、 $0.00\sim0.30$ の範囲にあることが好ましく、 $0.00\sim0.20$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.00\sim0.14$ の範囲にあることがさらに好ましく、 $0.03\sim0.12$ の範囲にあることが特に好ましい。ここで、 Al_2O_3 の含有率が低い程、前記ガラス繊維の誘電正接は低減するものの前記ガラス繊維の取扱性は悪化する傾向がある。 Al_2O_3 の含有率が低いと、前記ガラス繊維の高温粘度が減少し、高温焼成した際に該ガラス繊維同士の融着が起りやすくなって該ガラス繊維のしなやかさが失われてしまう。一方、 TiO_2 についても同様

に、その含有率が低い程、前記ガラス繊維の誘電正接は低減するものの前記ガラス繊維の取扱性は悪化する傾向がある。しかし、その含有率が前記ガラス繊維の誘電正接および前記ガラス繊維の取扱性に与える効果の度合いは Al_2O_3 とは異なる。すなわち、 TiO_2 の含有率が低いと、高温焼成した際に前記ガラス繊維中に発生するクリストバライト結晶を抑制し難くなり、該ガラス繊維が脆くなってしまう。 TiO_2 の含有率に対する Al_2O_3 の含有率の比 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) は、これらの傾向の重ね合わせとして、前記ガラス繊維の誘電正接の低減と前記ガラス繊維の取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性との両立に好適な比率を示しているものと推定される。

[0037] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成において、該ガラス繊維の SiO_2 の含有率 S 、及び、該ガラス繊維の TiO_2 の含有率 T から計算される、 $T/(100-S)$ の値は、例えば、 $0.05 \sim 1.00$ の範囲にある。前記 $T/(100-S)$ の値は、前記ガラス繊維の誘電正接の低減と前記ガラス繊維の取扱性との両立という観点からは、 $0.55 \sim 0.95$ の範囲にあることが好ましく、 $0.60 \sim 0.94$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.66 \sim 0.90$ の範囲にあることがさらに好ましく、 $0.72 \sim 0.89$ の範囲にあることが特に好ましく、 $0.78 \sim 0.88$ の範囲にあることが最も好ましい。

[0038] 本実施形態のガラス繊維の引張破断応力が、 1.0 MPa 未満であると、該ガラス繊維を前記ガラス繊維織物等のガラス繊維製品に加工することが困難になる。また、前記引張破断応力が、 100.0 MPa 超であると、前記ガラス繊維の誘電正接を十分に低減することができない。

[0039] 本実施形態のガラス繊維の引張破断応力は、前記ガラス繊維の誘電正接の低減とガラス繊維製品への加工性との両立という観点からは、 $8.8 \sim 60.0 \text{ MPa}$ の範囲にあることが好ましく、 $15.0 \sim 55.0 \text{ MPa}$ の範囲にあることがより好ましく、 $25.0 \sim 50.0 \text{ MPa}$ の範囲にあることがさらに好ましい。

[0040] 本実施形態のガラス繊維の引張破断応力は、以下の方法により測定及び算

出することができる。測定対象が、本実施形態のガラス繊維を経糸としてなるガラス繊維織物である場合、まず、該ガラス繊維織物から、経糸方向の長さが200mm、緯糸方向の長さが25mmの短冊状の試験片4枚を切り出す。次いで、前記試験片の長手方向の両端に、タブ間長さが100mmとなるように粘着テープをそれぞれ接着することでタブを形成した試験片を作製する。

- [0041] 次に、引張試験機（株式会社東洋精機製作所製、商品名：ストロフラフVE20D）を用いて、JIS R 3420：2013に準拠した条件で、各試験片の引張強さを測定し、平均値をとる。得られた、引張強さの平均値に対して、次式により、ガラス繊維の引張破断応力を算出する。

引張破断応力＝引張強さの平均値（単位：N／25mm）×密度（単位：g／μm³）／経糸の単位長さ当たりの質量（単位：g／μm）／経糸の織密度（単位：本／25mm）

- [0042] 本実施形態のガラス繊維の引張破断応力の測定及び算出において、測定対象が、本実施形態のガラス繊維を緯糸としてなるガラス繊維織物である場合、該ガラス繊維織物から、緯糸方向の長さが200mm、経糸方向の長さが25mmの短冊状の試験片4枚を切り出す以外は、測定対象が、本実施形態のガラス繊維を経糸としてなるガラス繊維織物である場合と同一にして、引張破断応力を算出する。

- [0043] また、測定対象が、本実施形態のガラス繊維を経糸及び緯糸としてなるガラス繊維織物である場合、該ガラス繊維織物から、経糸方向の長さが200mm、緯糸方向の長さが25mmの短冊状の試験片2枚、及び、緯糸方向の長さが200mm、経糸方向の長さが25mmの短冊状の試験片2枚を切り出す以外は、測定対象が、本実施形態のガラス繊維を経糸としてなるガラス繊維織物である場合と同一にして、引張破断応力を算出する。

- [0044] また、測定対象が、本実施形態のガラス繊維からなるガラスヤーン又はガラスローピングである場合には、該ガラスヤーン又はガラスローピングの両端に、タブ間長さが100mmとなるように粘着テープをそれぞれ接着する

ことでタブを形成した試験片を用いる以外は、測定対象が本実施形態のガラス繊維からなるガラス繊維織物である場合と同一にして引張強さの平均値を測定し、次式により引張破断応力を算出する。

引張破断応力＝引張強さの平均値（単位：N）×密度（単位：g／ μm^3 ）／ガラスヤーン又はガラスロービングの単位長さ当たりの質量（単位：g／ μm ）

[0045] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成におけるS i O₂の含有率S、該ガラス組成におけるT i O₂の含有率T、及び、該ガラス繊維の引張破断応力BSは、次式（1）を満たす。

$$5.2 \leq BS \times (T / (100 - S))^2 \leq 33.8 \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

[0046] 本実施形態のガラス繊維において、 $BS \times (T / (100 - S))^2$ の値が、5.2未満の場合、該ガラス繊維は極めて低い誘電正接を備えることができないか、十分な取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性を備えることができない。一方、 $BS \times (T / (100 - S))^2$ の値が、33.8超の場合、本実施形態のガラス繊維は、極めて低い誘電正接を備えることができない。ここで、本実施形態のガラス繊維が極めて低い誘電正接を備えるとは、該ガラス繊維の測定周波数28GHzにおける誘電正接が、0.0010未満であることを意味する。

[0047] 本実施形態のガラス繊維の測定周波数28GHzにおける誘電正接は、以下の方法で測定することができる。測定対象が、本実施形態のガラス繊維を経糸及び緯糸としてなるガラス繊維織物である場合には、該ガラス繊維織物中の互いに離間した位置から、5cm×5cmの試験片を2枚切り出す。次いで、それぞれの試験片を、例えば、300～650℃のマッフル炉で0.5～24時間程度加熱して、ガラス繊維表面に付着している、シランカップリング剤等を含む表面処理剤やサイジング剤などの有機物及び水分を除去する。

[0048] その後、得られたそれぞれの試験片について、JIS R 3420：2

013に準拠して、単位面積当たりの質量及び密度を測定し、単位面積当たりの質量（単位： $\text{g}/\mu\text{m}^2$ ）／密度（単位： $\text{g}/\mu\text{m}^3$ ）により、換算厚み（単位： μm ）を算出する。次いで、それぞれの試験片について、誘電率測定装置（アンリツ株式会社製、商品名：MS46122B）を用い、算出された換算厚みを用いて試験片の体積を計算し、測定周波数28GHzにおいて、試験片挿入時及び試験片未挿入時の共振周波数、並びに、試験片挿入時及び試験片未挿入時のQ値をそれぞれ8回測定し、得られた測定値の平均値を求める。

[0049] 次いで、得られた測定値の平均値と、次の円筒空洞共振器法の算出式（A）を用いてガラス繊維の誘電正接（式中： $\tan\delta$ ）を算出する。なお、式（A）中、 α は損動定数であり、 f_L は試験片挿入時の共振周波数、 f_0 は試験片未挿入時の共振周波数、 V は円筒空洞共振器の体積、 ΔV は試験片の体積、 Q_L は試験片挿入時のQ値、 Q_0 は試験片未挿入時のQ値を意味する。

[0050] [数1]

$$\epsilon' = 1 - \frac{1}{\alpha} \frac{f_L - f_0}{f_L} \frac{V}{\Delta V}$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{1}{Q_L} - \frac{1}{Q_0} \right) \frac{V}{\Delta V} \quad \dots (A)$$

$$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$$

[0051] 測定対象が、本実施形態のガラス繊維からなるガラスヤーン又はガラスロービングである場合には、該ガラスヤーン又はガラスロービングを製織して得られたガラス繊維織物について、測定対象が本実施形態のガラス繊維からなるガラス繊維織物である場合と同一にして、誘電正接を測定する。

[0052] また、測定対象が、本実施形態のガラス繊維からなるガラスヤーン又はガラスロービングを経糸又は緯糸の一部として含むガラス繊維織物である場合には、測定対象である該ガラス繊維織物から、本実施形態のガラス繊維からなるガラスヤーン又はガラスロービングを抜き出し、抜き出されたガラスヤーン又はガラスロービングについて、前述の測定対象が本実施形態のガラス

繊維からなるガラスヤーン又はガラスローピングである場合と同一にして、誘電正接を測定する。

[0053] ここで、前記BSの値が高い程、前記ガラス繊維の取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性が向上するが、前記ガラス繊維の誘電正接が増大する傾向があり、前記BSの値が低い程、該ガラス繊維の取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性が悪化する傾向がある。一方、 $T / (100 - S)$ の値が高い程、前記ガラス繊維の誘電正接が増大する傾向があり、 $T / (100 - S)$ の値が低い程、該ガラス繊維の誘電正接が低減する傾向がある。 $BS \times (T / (100 - S))^2$ の値は、これらの傾向を反映して、前記ガラス繊維の取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性と前記ガラス繊維の誘電正接との均衡を示しているものと推定される。

[0054] 本実施形態のガラス繊維において、前記S、T、及び、BSは、次式(2)を満たすことが好ましい。

$$9.1 \leq BS \times (T / (100 - S))^2 \leq 33.5 \quad \cdots (2)$$

[0055] 本実施形態のガラス繊維において、前記S、T、及び、BSが式(2)を満たすことにより、該ガラス繊維は、極めて低い誘電正接をより確実に備え、かつ、優れた取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性を備えることができる。

[0056] 本実施形態のガラス繊維において、前記S、T、及び、BSは、次式(3)を満たすことがより好ましい。

$$20.1 \leq BS \times (T / (100 - S))^2 \leq 33.1 \quad \cdots (3)$$

[0057] 本実施形態のガラス繊維において、前記S、T、及び、BSが式(3)を満たすことにより、該ガラス繊維は、特に極めて低い誘電正接を備え、かつ、優れた取扱性、とりわけガラス繊維織物としての取扱性を備えることができる。ここで、本実施形態のガラス繊維が特に極めて低い誘電正接を備えるとは、該ガラス繊維の測定周波数28GHzにおける誘電正接が、0.00

0.5以下であることを意味する。

- [0058] 本実施形態のガラス繊維は、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、溶融過程における各成分の揮発量に基づき、母ガラス組成となるように、ガラス原料を調合する。本実施形態のガラス繊維において、前記母ガラス組成は、該ガラス組成の全量に対して、45.0～65.0質量%の範囲の SiO_2 と、5.0～20.0質量%の範囲の Al_2O_3 と、0.1～3.0質量%の範囲の TiO_2 と、合計で10～40質量%の範囲の CaO 、 MgO 、 SrO 、 B_2O_3 及び ZrO_2 とを含み、 CaO 、 MgO 、 SrO 、 B_2O_3 及び ZrO_2 の合計含有率に対する CaO の含有率の割合が0.10～1.00の範囲にある。
- [0059] 次に、調合されたガラス原料（ガラスバッチ）を溶融炉に供給し、1000ポイズ温度以上の温度域、具体的には、1450～1650℃の範囲の温度で溶融する。次に、前記範囲の温度で溶融されたガラスバッチ（溶融ガラス）を所定の温度に制御された、ブッシングの10～8000個のノズルチップ又は孔から吐出する。そして、吐出された溶融ガラスを、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）を形成し、これらのガラスフィラメントを1本又は複数本の束に集束してガラス繊維束（ガラスストランド）を得る。
- [0060] 次に、得られたガラスストランドにさらに種々の公知の加工を施し、ヤーン、織物、編物、チョップドストランドマットや多軸不織布を含む不織布、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とる、母ガラス組成を備えるガラス繊維製品を得る。
- [0061] 次いで、前記母ガラス組成を備えるガラス繊維製品を、酸溶液中に配置し、酸溶液で処理することで、該母ガラス組成を構成する SiO_2 以外の成分を溶出させて、酸溶出処理ガラス繊維を得る。ここで、前記酸溶液としては、pH3.0以下の酸を用いることができ、該酸として、硝酸、塩酸、硫酸等を挙げることができる。前記酸溶液の濃度は、0.2～20.0質量%であ

ることが好ましい。

[0062] また、前記酸溶液で前記ガラス繊維製品を処理する方法としては、該ガラス繊維製品を該酸溶液中に配置し、該酸溶液を攪拌又は循環させる方法を挙げることができる。前記酸溶液を攪拌させる場合、攪拌速度は、 $0.2 \sim 20 \text{ rps}$ の範囲であることが好ましい。また、前記酸溶液を循環させる場合、流量は、 $0.5 \sim 50 \text{ L/分}$ の範囲であることが好ましい。また、前記酸溶液で前記ガラス繊維製品を処理する際の前記酸溶液の容量に対する前記ガラス繊維製品の質量の割合は、 $1.0 \sim 10.0 \text{ (g/L)}$ の範囲であることが好ましい。

[0063] また、前記酸溶液で前記ガラス繊維製品を処理する際の処理温度は、 $40 \sim 95^\circ\text{C}$ の範囲の温度であることが好ましい。また、前記酸溶液で前記ガラス繊維製品を処理する際の処理時間は、 $3 \sim 3000$ 分の範囲の時間であることが好ましい。

[0064] 次に、前記酸溶出処理ガラス繊維を焼成処理することで、本実施形態のガラス繊維を得ることができる。前記焼成処理は、例えば、前記酸溶出処理ガラス繊維を加熱装置内に静置して、室温から、 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲の焼成温度まで、 $1.0 \sim 100.0^\circ\text{C/分}$ の範囲の昇温速度で昇温し、該焼成温度にて $0.8 \sim 80$ 時間の範囲の焼成時間をかけて焼成を行い、前記焼成温度から室温まで、 $1.0 \sim 100.0^\circ\text{C/分}$ の降温速度で降温させることにより行うことができる。

[0065] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラス組成において、前述の $T/(100-S)$ の値は、前記母ガラス組成、該母ガラス組成を備えるガラス繊維製品の比表面積、前記酸溶液による処理温度及び処理時間により制御することができる。例えば、前記母ガラス組成の TiO_2 含有率を高めたり、該母ガラス組成における CaO 、 MgO 、 SrO 、 B_2O_3 及び ZrO_2 の合計含有率に対する CaO の含有率の割合を低くしたりすることで、前記 $T/(100-S)$ の値を高くすることができる。また、例えば、前記母ガラス組成を備えるガラス繊維製品を構成するガラスフィラメントの直径を小さいものとし

、該ガラス繊維製品の比表面積を大きくすることで、前記 $T / (100 - S)$ の値を高くすることができる。また、前記酸処理温度を高くすることで、前記 $T / (100 - S)$ の値を高くすることができる。

[0066] 本実施形態のガラス繊維の引張破断応力 BS は、前記母ガラス組成を備えるガラス繊維製品の比表面積、前記焼成処理の焼成温度及び焼成時間、及び、前述の $T / (100 - S)$ の値により制御することができる。例えば、前記母ガラス組成を備えるガラス繊維製品を構成するガラスフィラメントの直径を小さいものとし、前記ガラス繊維製品の比表面積を大きくすることで、前記引張破断応力 BS を小さくすることができる。また、前記焼成温度を高くし、前記焼成時間を長くすることで、前記引張破断応力 BS を小さくすることができる。また、 $T / (100 - S)$ の値を小さくすることで、前記引張破断応力 BS を小さくすることができる。

[0067] 本実施形態のガラス繊維を構成するガラスフィラメントは、通常、真円形の断面形状を有し、 $2.0 \sim 35.0 \mu m$ の範囲の直径を有する。低い誘電正接が求められる用途には、前記ガラスフィラメントは、 $2.5 \sim 9.0 \mu m$ の範囲の直径を備えることが好ましく、 $2.8 \sim 6.0 \mu m$ の範囲の直径を有することがより好ましく、 $3.0 \sim 4.5 \mu m$ の範囲の直径を有することがさらに好ましい。

[0068] 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、 $2.0 \sim 10.0$ 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、 $2.0 \sim 35.0 \mu m$ の範囲にある。

[0069] 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、 $10 \sim 8000$ 本の範囲の本数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) の範囲の単位長さ当たりの質量を備える。低い誘電正接が求められる用途には、本実施形態のガラス繊維は、前記ガラスフィラメントが $20 \sim 450$ 本の範囲の本数で集束されて構成されており、 $0.5 \sim 90.0 \text{ tex}$ の範囲の単位長さ当たりの

質量を備えることが好ましい。また、本実施形態のガラス繊維は、前記ガラスフィラメントが35～410本の範囲の本数で集束されて構成されており、0.9～69.0 texの範囲の単位長さ当たりの質量を備えることがより好ましい。また、本実施形態のガラス繊維は、前記ガラスフィラメントが40～250本の範囲の本数で集束されて構成されており、1.0～15.0 texの範囲の単位長さ当たりの質量を備えることがさらに好ましい。また、本実施形態のガラス繊維は、前記ガラスフィラメントが50～220本の範囲の本数で集束されて構成されており、1.1～7.0 texの範囲の単位長さ当たりの質量を備えることが特に好ましい。

[0070] 本実施形態のガラス繊維は、該ガラス繊維と樹脂との接着性の向上、該ガラス繊維と樹脂又は無機材料との混合物中における該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、上記の樹脂を含まず、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。

[0071] このような樹脂組成物又は処理剤組成物は、該樹脂組成物又は、該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、0.03～2.0質量%の範囲の割合で、該ガラス繊維を被覆する。なお、有機物によるガラス繊維の被覆は、ヤーンやロービング等の糸状の形態をとる本実施形態のガラス繊維に対して、ローラー型アPLICエーター等の公知の方法を用いて前記樹脂の溶液（以下、樹脂溶液という）又は、前記樹脂組成物の溶液（以下、樹脂組成物溶液という）を該ガラス繊維に付与し、その後、該樹脂溶液又は、該樹脂組成物溶液が付与されたガラス繊維を乾燥さ

せることで行うことができる。

[0072] また、前記有機物によるガラス繊維の被覆は、織物の形態をとる本実施形態のガラス繊維を、前記処理剤組成物の溶液（以下、処理剤組成物溶液という）中に浸漬し、その後、該処理剤組成物溶液が付与されたガラス繊維を乾燥させることで行うことができる。

[0073] また、前記有機物によるガラス繊維の被覆は、チョップドストランド又はパウダーの形態をとる本実施形態のガラス繊維を、前記樹脂溶液又は前記樹脂組成物溶液中に浸漬して、攪拌し、その後、該樹脂溶液又は該樹脂組成物溶液が付与されたガラス繊維を乾燥させることで行うことができる。

[0074] また、前記有機物によるガラス繊維の被覆は、編物又は不織布の形態をとる本実施形態のガラス繊維を、前記樹脂溶液、前記樹脂組成物溶液又は、前記処理剤組成物溶液中に浸漬し、その後、該樹脂溶液、該樹脂組成物溶液又は、該処理剤組成物溶液が付与されたガラス繊維を乾燥させることで行うことができる。

[0075] ここで、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、（メタ）アクリルシランを挙げることができる。本実施形態では、前記シランカップリング剤を単独で用いてもよく、又は、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[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、 $N-\beta$ -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ -(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、 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、 γ -グリシド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。

- [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、 $N-\beta-(N-\text{ベンジルアミノエチル})-\gamma$ -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] (メタ)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] 潤滑剤としては、変性シリコーンオイル、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。本実施形態では、前記潤滑剤を単独で用いてもよく、又は、二種以上組み合わせて用いてもよい。
- [0083] 動物油としては、牛脂等を挙げることができる。
- [0084] 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。
- [0085] 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。
- [0086] 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。
- [0087] 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。
- [0088] 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。
- [0089] 脂肪酸アミドとしては、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。
- [0090] 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。

[0091] 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。本実施形態では、前記界面活性剤を単独で用いてもよく、又は、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0092] 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を挙げることができる。

[0093] 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を挙げることができる。高級アルキルアミン塩としては、酢酸塩、塩酸塩等を挙げることができる。

- [0094] 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を挙げることができる。
- [0095] 両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤、イミダゾリン型両性界面活性剤を挙げることができる。アミノ酸型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を挙げることができる。ベタイン型両性界面活性剤としては、アルキルジメチルベタイン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得る方法において、前記母ガラス組成を備えるガラス繊維製品として、該母ガラス組成を備えるガラス繊維織物を用いることで、得ることができる。また、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得る方法において、前記母ガラス組成を備えるガラス繊維製品として、該母ガラス組成を備えるガラスヤーンを用いて、本実施形態のガラス繊維からなるガラスヤーンを得て、このガラスヤーンを、経糸又は緯糸の少なくとも一部に用いて、それ自体公知の織機により製織することによっても得ることができる。
- [0097] 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。本実施形態のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸の全てが、前述の本実施形態のガラス繊維からなるものであることが好ましい。
- [0098] 本実施形態のガラス繊維織物の織組織としては、例えば、平織、朱子織、ななこ織、綾織等を挙げることができ、該ガラス繊維織物の取扱性の観点から平織が好ましい。
- [0099] 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、フィラメント径2.5～9.0 μm の範囲のガラスフィラメントが、35

～410本の範囲の本数で集束されて、0～1.0回/25mmの範囲の撚りを備え、0.9～69.0tex (g/1000m)の範囲の単位長さ当たりの質量を備えることが好ましい。

[0100] 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含む場合、経糸織密度は、40～130本/25mmの範囲であることが好ましく、緯糸織密度は、40～130本/25mmの範囲であることが好ましい。

[0101] 本実施形態のガラス繊維織物は、表面処理、及び開繊処理を施されてもよい。

[0102] 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。

[0103] 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、経糸及び緯糸の糸幅を拡幅する処理を挙げることができる。

[0104] 本実施形態のガラス繊維織物は、6.0～180.0g/m²の範囲の質量を備え、7.0～150.0μmの範囲の厚さを備えることが好ましい。また、本実施形態のガラス繊維織物は、7.0～80.0g/m²の範囲の質量を備え、8.0～80.0μmの範囲の厚さを備えることがより好ましい。

[0105] 本実施形態のガラス繊維織物は、経糸の糸幅が、90～500μmの範囲であることが好ましく、緯糸の糸幅が、90～500μmの範囲であることが好ましい。

[0106] 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好ましい。

[0107] 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、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%の範囲の前記ガラス繊維を含む。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、90～100質量%の範囲の樹脂を含み、その他の添加剤を0～40質量%の範囲で含む。

[0108] ここで、前記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）、ポリスルホン（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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 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、または、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、または、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。

[0114] ポリアミドとしては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリテトラメチレンセバカミド（ナイロン410）、ポリペンタメチレンアジパミド（ナイロン56）、ポリペンタメチレンセバカミド（ナイロン510）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン106）、ポリデカメチレンセバカミド（ナイロン1010）

、ポリデカメチレンドデカミド（ナイロン１０１２）、ポリウンデカンアミド（ナイロン１１）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン１１６）、ポリドデカンアミド（ナイロン１２）、ポリキシレンアジパミド（ナイロンXD6）、ポリキシレンセバカミド（ナイロンXD10）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）、ポリパラキシリレンアジパミド（ナイロンPXD6）、ポリテトラメチレンテレフタルアミド（ナイロン4T）、ポリペンタメチレンテレフタルアミド（ナイロン5T）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン10T）、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン11T）、ポリドデカメチレンテレフタルアミド（ナイロン12T）、ポリテトラメチレンイソフタルアミド（ナイロン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（ナイロン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（ナイロン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（ナイロン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（ナイロンPACM14）等の成分のうち１種、もしくは２種以上の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。

[0115] 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。

[0116] ポリエチレンテレフタレートとしては、テレフタル酸またはその誘導体と、エチレングリコールと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] ポリブチレンテレフタレートとしては、テレフタル酸またはその誘導体と、１，４－ブタンジオールと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] ポリトリメチレンテレフタレートとしては、テレフタル酸またはその誘導体と、1, 3-プロパンジオールと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。

[0119] 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させ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。

[0120] ポリアリ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ホン、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。

[0121] ポリフェニレンエーテルとしては、ポリ(2, 3-ジメチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ[2-(4'-メチルフェニル)-1, 4-フェニレンエーテル]、ポリ(2-ブロモ-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-ブロモ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-

メチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-クロロ-6-メチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジブromo-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)等を挙げることができる。

[0122] 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、前記ポリフェニレンエーテルのポリマー鎖末端にアミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、スチリル基等の官能基を導入したもの、前記ポリフェニレンエーテルのポリマー鎖側鎖にアミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、スチリル基、メタクリル基等の官能基を導入したもの等を挙げることができる。

[0123] ポリアリ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。

[0124] 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。

- [0125] 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）、ポリクロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン／クロトリフルオロエチレン樹脂（ECTFE）を挙げることができる。
- [0126] アイオノマー（IO）樹脂としては、オレフィンまた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。
- [0127] 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。
- [0128] 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。
- [0129] 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、また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。
- [0130] 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。
- [0131] また、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）、熱硬化型ポリフェニレンエーテル、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル等を挙げることができる。

[0132] 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とをエステル化反応させることで得られる樹脂を挙げることができる。

[0133] 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。

[0134] 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、ナフト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、ナフト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。

[0135] 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。

- [0136] 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が挙げられ、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。
- [0137] 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。
- [0138] 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。
- [0139] 本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物は、低い誘電正接を求められる用途に用いられることから、前記樹脂としては、エポキシ樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレン、フッ素樹脂、液晶ポリマー（ＬＣＰ）が好ましい。
- [0140] その他の添加剤としては、ガラス繊維以外の強化繊維、ガラス繊維以外の充填剤、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。
- [0141] ガラス繊維以外の強化繊維としては、炭素繊維、金属繊維等を挙げることができる。
- [0142] ガラス繊維以外の充填剤としては、ガラスパウダー、タルク、マイカ等を挙げることができる。
- [0143] 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。
- [0144] 本実施形態のガラス繊維強化樹脂組成物は、射出成形法、射出圧縮成形法

、二色成形法、中空成形法、発泡成形法（超臨界流体も含む）、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ルディング法、シートモルディ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法で成形して、種々のガラス繊維強化樹脂成形品を得ることができる。また、前記プリプレグを硬化させることによって、ガラス繊維強化樹脂成形品を得ることができる。

[0145] 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、高圧タンク等を挙げることができる。

[0146] 電子部品としては、プリント配線板等を挙げることができる。

[0147] 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、レドーム等を挙げることができる。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] マフラー関連部材としては、耐熱消音部材、ろ過除塵フィルター、触媒担持材等を挙げることができる。

[0151] 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、厚さ4～60mmの石膏ボード）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。

[0152] 次に本発明の実施例及び比較例を示す。

実施例

[0153] [実施例 1]

まず、表 1 に示す組成 A を母ガラス組成として備え、直径 $7.0 \mu\text{m}$ のガラスフィラメントが 204 本集束されてなる、 21.0 tex のガラスヤーンを経糸及び緯糸とし、経糸織密度 59 本/ 25 mm 、緯糸織密度 57 本/ 25 mm 、厚さ $90 \mu\text{m}$ 、単位面積当たりの質量 97 g/m^2 であるガラス繊維織物（以下、ガラス繊維織物 A という）を用意した。

[0154] 次に、前記ガラス繊維織物 A を、濃度 6.3 質量%の硝酸を酸溶液として備える液槽中に配置し、該酸溶液を攪拌しながら、溶出温度を 60°C とし、溶出時間を 180 分間として、酸溶出処理を行い、酸溶出処理ガラス繊維織物を得た。なお、前記液槽の容積に対するガラス繊維織物 A の質量の割合は、 5.0 g/L とした。

[0155] 次に、前記酸溶出処理ガラス繊維織物を、マッフル炉内に静置し、室温から焼成温度である 950°C まで、昇温速度 3.3°C/分 で昇温させ、前記焼成温度において 24 時間の焼成時間で焼成を行った後、該焼成温度から室温まで、降温速度 3.3°C/分 で降温させて、本実施例のガラス繊維織物を得た。

[0156] 得られた本実施例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径 $5.8 \mu\text{m}$ 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量 12.0 tex 、経糸織密度 69 本/ 25 mm 、緯糸織密度 66 本/ 25 mm 、厚さ $84 \mu\text{m}$ 、単位面積当たりの質量 75 g/m^2 であった。

[0157] 本実施例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。結果を表 2 に示す。

[0158] また、本実施例のガラス繊維織物について、以下の基準でガラス繊維の取扱性を評価した。 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ のサイズに切り出された前記ガラス繊維織物の両端を持ち、中央部で 180° 折り曲げた後に、該ガラス繊維織物が元の位置に復元する場合を A と評価した。また、前記切り出されたガラス繊維織物を中央部で 180° 折り曲げた後に、元の位置に復元しないか、屈曲部で破れが生じる場合を B と評価した。また、前記切り出されたガラス繊維

繊維物を中央部で折り曲げた際に、 180° 折り曲げる前に、該ガラス繊維繊維物に切断が生じる場合をCと評価した。結果を表2に示す。

[0159] [実施例2]

前記酸溶出処理ガラス繊維繊維物を焼成する際の焼成温度を 1100°C とし、焼成時間を1時間とした以外は、実施例1と全く同一にして、本実施例のガラス繊維繊維物を得た。

[0160] 得られた本実施例のガラス繊維繊維物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径 $5.8\mu\text{m}$ 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量 12.0tex 、経糸繊維密度 $69\text{本}/25\text{mm}$ 、緯糸繊維密度 $66\text{本}/25\text{mm}$ 、厚さは $84\mu\text{m}$ 、単位面積当たりの質量 $75\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0161] 本実施例のガラス繊維繊維物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例1と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表2に示す。

[0162] [実施例3]

まず、表1に示す組成Aを母ガラス組成として備え、直径 $4.8\mu\text{m}$ のガラスフィラメントが 204本 集束されてなる、 10tex のガラスヤーンを経糸及び緯糸とし、経糸繊維密度 $53\text{本}/25\text{mm}$ 、緯糸繊維密度 $53\text{本}/25\text{mm}$ 、厚さ $50\mu\text{m}$ 、単位面積当たりの質量 $45\text{g}/\text{m}^2$ であるガラス繊維繊維物（以下、ガラス繊維繊維物Bという）を用意した。

[0163] 次に、前記ガラス繊維繊維物Bを、濃度 $6.3\text{質量}\%$ の硝酸を酸溶液として備える液槽中に配置し、該酸溶液を攪拌しながら、溶出温度を 50°C とし、溶出時間を 360分 間として、酸溶出処理を行い、酸溶出処理ガラス繊維繊維物を得た。なお、前記液槽の容積に対するガラス繊維繊維物Bの質量の割合は、 $2.5\text{g}/\text{L}$ とした。

[0164] 次いで、前記酸溶出処理ガラス繊維繊維物を、マッフル炉内に静置し、室温から焼成温度である 900°C まで、昇温速度 $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させ、前記焼成温度において 24時間 の焼成時間で焼成を行った後、該焼成温度から室温まで、降温速度 $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ で降温させて、本実施例のなるガラス繊維繊維

物を得た。

[0165] 得られた本実施例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径 $4.3\mu\text{m}$ 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量 6.5tex 、経糸繊維密度 $61\text{本}/25\text{mm}$ 、緯糸繊維密度 $61\text{本}/25\text{mm}$ 、厚さ $40\mu\text{m}$ であり、単位面積当たりの質量 $34\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0166] 本実施例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例1と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表2に示す。

[0167] [実施例4]

前記酸溶出処理において、溶出温度を 60°C とし、前記液槽の容積に対するガラス繊維織物Bの質量の割合を $5.0\text{g}/\text{L}$ とし、前記酸溶出処理ガラス繊維織物を焼成する際の焼成温度を 850°C とし、焼成時間を48時間とした以外は、実施例3と全く同一にして、本実施例のガラス繊維織物を得た。

[0168] 得られた本実施例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径 $4.3\mu\text{m}$ 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量 6.5tex 、経糸繊維密度 $61\text{本}/25\text{mm}$ 、緯糸繊維密度 $61\text{本}/25\text{mm}$ 、厚さ $40\mu\text{m}$ 、単位面積当たりの質量 $34\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0169] 本実施例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例1と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表2に示す。

[0170] [実施例5]

前記酸溶出処理において、溶出温度を 60°C とし、前記液槽の容積に対するガラス繊維織物Bの質量の割合を $5.0\text{g}/\text{L}$ とし、前記酸溶出処理ガラス繊維織物を焼成する際の焼成温度を 870°C とし、焼成時間を48時間とした以外は、実施例3と全く同一にして、本実施例のガラス繊維織物を得た。

[0171] 得られた本実施例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフ

フィラメントの直径 $4.3\mu\text{m}$ 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量 6.5tex 、経糸織密度 $61\text{本}/25\text{mm}$ で、緯糸織密度 $61\text{本}/25\text{mm}$ 、厚さは $40\mu\text{m}$ 、単位面積当たりの質量 $34\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0172] 本実施例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例1と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表2に示す。

[0173] [実施例6]

前記酸溶出処理において、溶出時間 360分 とし、焼成温度を 900°C とした以外は、実施例1と全く同一にして、本実施例のガラス繊維織物を得た。

[0174] 得られた本実施例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径 $5.8\mu\text{m}$ 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量 12.0tex 、経糸織密度 $69\text{本}/25\text{mm}$ 、緯糸織密度 $66\text{本}/25\text{mm}$ 、厚さは $84\mu\text{m}$ 、単位面積当たりの質量 $75\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0175] 本実施例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例1と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表2に示す。

[0176] [実施例7]

前記酸溶出処理において、溶出温度を 60°C とした以外は、実施例3と全く同一にして、本実施例のガラス繊維織物を得た。

[0177] 得られた本実施例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径 $4.3\mu\text{m}$ 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量 6.5tex 、経糸織密度 $61\text{本}/25\text{mm}$ 、緯糸織密度 $61\text{本}/25\text{mm}$ 、厚さは $40\mu\text{m}$ 、単位面積当たりの質量 $34\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0178] 本実施例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例1と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表2に示す。

[0179] [比較例1]

前記酸溶出処理ガラス繊維織物を焼成する際の焼成温度を800℃とし、焼成時間を72時間とした以外は、実施例4と全く同一にして、本比較例のガラス繊維織物を得た。

[0180] 得られた本比較例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径4.3 μm 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量6.5 tex、経糸織密度61本/25mm、緯糸織密度61本/25mm、厚さ40 μm 、単位面積当たりの質量34 g/m^2 であった。

[0181] 本比較例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例1と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表3に示す。

[0182] [比較例2]

前記酸溶出処理ガラス繊維織物を焼成する際の焼成温度を900℃とし、焼成時間を24時間とした以外は、実施例4と全く同一にして、本比較例のガラス繊維織物を得た。

[0183] 得られた本比較例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径4.3 μm 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量6.5 tex、経糸織密度61本/25mm、緯糸織密度61本/25mm、厚さ40 μm 、単位面積当たりの質量34 g/m^2 であった。

[0184] 本比較例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例1と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表3に示す。

[0185] [比較例3]

前記酸溶出処理において、溶出温度を40℃とした以外は、実施例3と全く同一にして、本比較例のガラス繊維織物を得た。

[0186] 得られた本比較例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径4.3 μm 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量6.5 tex、経糸織密度61本/25mm、緯糸織密度61本/25mm、厚さ40 μm 、単位面積当たりの質量34 g/m^2 であった。

[0187] 本比較例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例 1 と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表 3 に示す。

[0188] [比較例 4]

まず、表 1 に示す組成 B を母ガラス組成として備え、直径 $7.4 \mu\text{m}$ のガラスフィラメントが 204 本集束されてなる、22 tex のガラスヤーンを経糸及び緯糸とし、経糸織密度 59 本/25 mm、緯糸織密度 57 本/25 mm、厚さ $90 \mu\text{m}$ 、単位面積当たりの質量 101 g/m^2 であるガラス繊維織物（以下、ガラス繊維織物 C という）を用意した。

[0189] 次に、前記ガラス繊維織物 C を、濃度 6.3 質量%の硝酸を酸溶液として備える液槽中に配置し、該酸溶液を攪拌しながら、溶出温度を 60°C とし、溶出時間を 2880 分間として、酸溶出処理を行い、酸溶出処理ガラス繊維織物を得た。なお、前記液槽の容積に対するガラス繊維織物 C の質量の割合は、 5.0 g/L とした。

[0190] 次に、前記酸溶出処理ガラス繊維織物を、マッフル炉内に静置し、室温から焼成温度である 900°C まで、昇温速度 3.3°C/分 で昇温させ、前記焼成温度において 24 時間の焼成時間で焼成を行った後、該焼成温度から室温まで、降温速度 3.3°C/分 で降温させて、本比較例のガラス繊維織物を得た。

[0191] 得られた本比較例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径 $6.3 \mu\text{m}$ 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量 14 tex、経糸織密度 68 本/25 mm、緯糸織密度 65 本/25 mm、厚さ $87 \mu\text{m}$ 、単位面積当たりの質量 79 g/m^2 であった。

[0192] 本比較例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例 1 と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表 3 に示す。

[0193] [比較例 5]

前記酸溶出処理において、酸溶液として濃度 18.0 質量%の硝酸を用い

、溶出時間を360分とした以外は、比較例4と全く同一にして、本比較例のガラス繊維織物を得た。

[0194] 得られた本比較例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径6.3 μm であり、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量14 tex、経糸織密度68本/25 mm、緯糸織密度65本/25 mm、厚さ87 μm 、単位面積当たりの質量79 g/m²であった。

[0195] 本比較例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例1と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表3に示す。

[0196] [比較例6]

前記酸溶出処理において、酸溶液として濃度3.6質量%の塩酸を用いた以外は、比較例4と全く同一にして、本比較例のガラス繊維織物を得た。

[0197] 得られた本比較例のガラス繊維織物は、経糸及び緯糸を構成するガラスフィラメントの直径6.3 μm 、経糸及び緯糸の単位長さ当たりの質量14 tex、経糸織密度68本/25 mm、緯糸織密度65本/25 mm、厚さ87 μm 、単位面積当たりの質量79 g/m²であった。

[0198] 本比較例のガラス繊維織物について、前述の方法で、ガラス組成、引張破断応力、及び、誘電正接を測定した。また、実施例1と全く同一にして、前記ガラス繊維の取扱性を評価した。結果を表3に示す。

[0199]

[表1]

	組成A	組成B
SiO ₂ (質量%)	55.0	54.3
Al ₂ O ₃ (質量%)	14.0	14.0
TiO ₂ (質量%)	2.0	0.5
CaO+MgO+SrO +B ₂ O ₃ +ZrO ₂ (質量%)	28.0	30.0
F ₂ +Cl ₂ +Fe ₂ O ₃ +SnO ₂ +Li ₂ O+K ₂ O+Na ₂ O (質量%)	1.0	1.2
CaO/(CaO+MgO+SrO +B ₂ O ₃ +ZrO ₂)	0.14	0.70

[0200] [表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
SiO ₂ (質量%) ; S	98.90	98.90	98.90	98.30	98.30	97.20	99.70
Al ₂ O ₃ (質量%)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.20	0.00
CaO(質量%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂ (質量%) ; T	0.90	0.90	0.80	1.60	1.60	1.90	0.20
その他(質量%)	0.11	0.11	0.21	0.01	0.01	0.70	0.10
合計(質量%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
引張破断応力(MPa) ; BS	49.5	31.2	47.5	21.7	17.6	27.5	12.2
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	0.10	0.10	0.11	0.06	0.06	0.11	0.00
T/(100-S)	0.82	0.82	0.73	0.94	0.94	0.68	0.67
BS × (T/(100-S)) ²	33.1	20.9	25.1	19.2	15.6	12.7	5.4
28GHzにおける誘電正接	0.0004	0.0004	0.0005	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007
取扱性	A	A	A	A	A	A	B

[0201]

[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%) ; S	98.30	98.30	99.40	95.50	98.60	97.60
Al ₂ O ₃ (質量%)	0.10	0.10	0.10	2.50	0.60	1.20
CaO(質量%)	0.00	0.00	0.00	1.00	0.30	0.20
TiO ₂ (質量%) ; T	1.60	1.60	0.30	0.40	0.40	0.40
その他(質量%)	0.00	0.00	0.20	0.60	0.10	0.60
合計(質量%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
引張破断応力(MPa) ; BS	38.9	5.4	15.8	81.0	26.2	94.8
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	0.06	0.06	0.33	6.25	1.50	3.00
T/(100-S)	0.94	0.94	0.50	0.09	0.29	0.17
BS × (T/(100-S)) ²	34.5	4.8	4.0	0.6	2.1	2.6
28GHzにおける誘電正接	0.0016	0.0007	0.0012	0.0383	0.0234	0.0096
取扱性	A	C	A	A	A	A

[0202] 表2から、前記 $BS \times (T / (100 - S))^2$ の値が、5.2～33.8の範囲にある、実施例1～7のガラス繊維は、測定周波数28GHzにおける誘電正接が0.0010未満であり、優れた取扱性を備えるガラス繊維を得ることができることが明らかである。

[0203] 一方、表3から、前記 $BS \times (T / (100 - S))^2$ の値が、33.8超である、比較例1のガラス繊維は、測定周波数28GHzにおける誘電正接が0.0010超となることが明らかである。

[0204] また、表3から、前記 $BS \times (T / (100 - S))^2$ の値が、5.2未満である、比較例2～6のガラス繊維は、測定周波数28GHzにおける誘電正接が0.0010超であるか、十分な取扱性を備えるガラス繊維を得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] ガラス繊維であって、
ガラス組成の全量に対して、92.50～99.99質量%の範囲の SiO_2 と、
0.01～5.00質量%の範囲の TiO_2 と、
0.00～2.50質量%の範囲の Al_2O_3 と、を含むガラス組成からなり、
前記ガラス繊維の引張破断応力が、1.0～100.0MPaの範囲にあり、
前記 SiO_2 の含有率Sと、前記 TiO_2 の含有率Tと、前記ガラス繊維の引張破断応力BSとが下記式(1)を満たすことを特徴とする、ガラス繊維。
$$5.2 \leq BS \times (T / (100 - S))^2 \leq 33.8 \quad \dots (1)$$
- [請求項2] 請求項1記載のガラス繊維において、前記 SiO_2 の含有率Sと、前記 TiO_2 の含有率Tと、前記ガラス繊維の引張破断応力BSとが下記式(2)を満たすことを特徴とする、ガラス繊維。
$$9.1 \leq BS \times (T / (100 - S))^2 \leq 33.5 \quad \dots (2)$$
- [請求項3] 請求項1記載のガラス繊維において、前記 SiO_2 の含有率Sと、前記 TiO_2 の含有率Tと、前記ガラス繊維の引張破断応力BSとが下記式(3)を満たすことを特徴とする、ガラス繊維。
$$20.1 \leq BS \times (T / (100 - S))^2 \leq 33.1 \quad \dots (3)$$
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項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5] 請求項1～3のいずれか1項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。