

明 細 書

発明の名称：着色ガラス繊維及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化プラスチックや、繊維強化熱可塑性プラスチックに用いる着色されたガラス繊維、その製造方法、及び該ガラス繊維を用いた成形品に関する。特に、強化繊維として用いた際に、成形品強度が高く、また、成形品の外観の良い着色されたガラス繊維に関する。

背景技術

[0002] プラスチックの成形品は軽量であり、成形性も良く、安価であることから、広く一般的に用いられてきた。しかしながら、プラスチック単体では、弾性や強度に乏しいことから、構造用材料には適していない。そこで、ガラス繊維等の強化繊維を混合した繊維強化プラスチック（FRP）や繊維強化熱可塑性プラスチック（FRTP）が開発されてきた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2008-516887号公報
特許文献2：特開2004-315981号公報
特許文献3：特開2007-092188号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ガラス繊維は、繊維強化プラスチックや繊維強化熱可塑性プラスチックの強化繊維として用いられてきたが、ガラスに起因する欠点が生じていた。FRPやFRTPは、樹脂に着色して用いることも多いが、無着色のガラス繊維を用いると樹脂に含浸したガラスが白、若しくは透明に見えるため、未分散のガラス繊維が表面付近にあると、白く見えたり、透けて見えたりする等、外観に問題が生じ、不良品の発生原因となっていた。

[0005] また、熱可塑樹脂に対してガラス繊維を強化繊維として用いる場合には、

成形品表面にガラス繊維のモノフィラメントが露出するため、光が反射し、モノフィラメントによる成形品表面のちらつきが生じ、廉価な印象を与えるという欠点があった。

[0006] そこで、ガラス繊維を着色した着色ガラス繊維が強化繊維として用いられてきた（特許文献１～３）。特許文献１及び２には、ガラス繊維を処理する表面処理剤に、カーボンブラック等の着色剤を混合することにより着色ガラス繊維を得ることが開示されている。また、特許文献３には、ガラス繊維織物表面をシランカップリング剤で表面処理し、染料を含む着色剤で処理したガラス繊維織物が開示されている。

[0007] 特許文献１及び２に開示されているように、表面処理剤に顔料を入れて着色した場合、上述の外観の欠点は軽減されるものの、顔料粒子が直接ガラス表面に触れるため、ガラスが傷つき、成形品強度の低下が免れなかった。また、特許文献３に開示されているように、シランカップリング剤により表面処理した後に着色する場合も、被膜剤が入っていないことから、被膜形成ができないため、毛羽立ち、強度の点で問題が生じる。

[0008] また、染料等が含まれている表面処理剤が周囲に飛散することにより、紡糸現場が染料で汚染することが避けられなかった。そのため、着色ガラス繊維に続いて無着色のガラスを紡糸する場合や、異なる色に着色し紡糸する場合は、その都度紡糸装置や周辺の洗浄に非常に気を使わなければならない、作業性が悪かった。

[0009] 本発明によれば、予め表面処理剤によって処理し、被膜を形成した後に着色処理を施すことによって、成形品の強度低下は生じずに、外観の良い成形品を得ることができる着色ガラス繊維を提供することができる。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の一側面に係る繊維強化プラスチック又は繊維強化熱可塑性プラスチックに用いられる着色ガラス繊維は、ガラス繊維表面に、表面処理層及び着色層がこの順番で積層され、表面処理層は、顔料を含まず、第１のシランカップリング剤、被膜剤、及び界面活性剤を含み、着色層は、第２のシラン

カップリング剤及び顔料を含み、表面処理層と着色層の重量の和がガラス繊維の重量に対して0.25～1.70wt%であり、顔料が着色ガラス繊維の表面に均一に付着していることを特徴とする。

[0011] 表面処理剤によってガラス繊維表面に被膜（表面処理層）が形成されているため、着色剤に含まれている顔料等によってガラス繊維が傷つくことがない。そのため強化繊維として用いた場合に成形品強度の低下が起こらない。

[0012] また、成形品の外観等の基準を満たし、かつ成形品強度等、物理的基準を満たすためには、表面処理層と着色層の重量の和がガラス繊維の重量に対して上記範囲内であることが好ましい。

[0013] 特に、一定量のシランカップリング剤を含む表面処理層、及び着色層を備えることが成形品強度に関わることから、表面処理層と着色層の重量の和が、ガラス繊維の重量に対して0.25wt%以上であることが好ましい。また、表面処理層と着色層の重量の和が、ガラス繊維の重量に対して1.70wt%より多い場合には、過剰の処理剤によりガラス繊維同士の付着が起こることに起因して、成形品強度の低下やブロッキング発生率の上昇が生じるため、表面処理層と着色層の重量の和は、ガラス繊維の重量に対して1.70wt%以下であることが好ましい。

[0014] 本発明の一側面に係る着色ガラス繊維は、表面処理層がガラス繊維の重量に対して0.20～1.30wt%、着色層は前記ガラス繊維の重量に対して0.03～0.50wt%の重量であることを特徴とする。

[0015] 表面処理層の重量が、ガラス繊維の重量に対して0.20wt%未満の場合には、ガラス表面の被膜の厚さが十分ではないため、顔料によりガラスが傷つくことがあり、十分な成形品強度を得ることができない。また、表面処理層の重量が、ガラス繊維の重量に対して1.30wt%より多い場合には、過剰の表面処理剤によってチョップドストランド同士がくっつくことにより、ブロッキング発生率が高くなる。その結果、チョップドストランドの流動安定性の低下が生じ、樹脂に様にガラス繊維が混練されないため、成形品強度の低下や外観不良の原因となる。また、過剰の表面処理剤によって樹

脂とガラス繊維の接着が妨げられることから、成形品強度の低下が生じる。

[0016] また、ロービングの場合、過剰な被膜成分があると、樹脂とガラス繊維の界面接着が妨げられるとともに、ガラス繊維に対する樹脂の含浸性が悪化するため、白化や強度低下を生じる原因となる。

[0017] さらに、着色層のガラス繊維に対する重量が0.03wt%未満であると、ガラス繊維に付着する顔料が少ないため、ガラス繊維の色むらが生じたり、着色が薄く、成形品の外観に不良を生じる結果となる。

[0018] また、着色層のガラス繊維に対する重量が0.50wt%より多くなると、過剰の着色処理剤によってブロッキング発生率が高くなる。その結果、チョップドストランドの流動安定性の低下が生じ、樹脂に一樣にガラス繊維が混練されないため、成形品強度の低下や外観不良の原因となる。また、ロービングの場合には、過剰な顔料があると、樹脂とガラス繊維の接着が妨げられるとともに、ガラス繊維に対する樹脂の含浸性が悪化するため、白化や強度低下を生じる原因となる。

[0019] 本発明の一側面に係る着色ガラス繊維は、第1のシランカップリング剤と第2のシランカップリング剤との重量比が、20:80~95:5であることを特徴とする。

[0020] 第1のシランカップリング剤と第2のシランカップリング剤との重量比が、20:80~95:5の範囲外であると成形品強度が非常に低くなるからである。

[0021] 本発明の一側面に係る着色ガラス繊維は、第1のシランカップリング剤及び第2のシランカップリング剤の合計重量は、表面処理層の重量と着色層の重量との和に対して、2.0~65.0wt%であることを特徴とする。

[0022] シランカップリング剤含有量が、表面処理層の重量と着色層の重量との和に対して2.0wt%より少ない場合には、付着均一性、ちらつき、成形品外観が悪く、また、成形品強度が非常に低くなるからである。

[0023] また、シランカップリング剤が、表面処理層の重量と着色層の重量との和に対して65.0wt%より多い場合には、チョップドストランドの流動安

定性が非常に悪くなるからである。

[0024] 本発明の一側面に係る着色ガラス繊維は、チョップドストランド又はロービングであることを特徴とする。

[0025] ガラス繊維は、通常、チョップドストランド、又はロービングの形態で強化繊維として使用されるからである。どちらの形態のガラス繊維であっても、本発明による着色ガラス繊維であれば、強化繊維として用いた場合に成形品強度、外観ともに良好なものを得ることができる。

[0026] 本発明の一側面に係る着色ガラス繊維は、長円形断面を有することを特徴とする。なお、長円形とは、長方形の両端に半円状の形状を付けたもの、あるいはそれに類似した形状のことをいう。

[0027] 断面が長円形であることにより、断面積が大きくなり、樹脂との接触面が増加するため、成形品強度のより高いものを得ることができるからである。なお、ガラス繊維の断面とは、束ねられてガラス繊維（束）を構成するガラス繊維フィラメントの、繊維長さ方向に垂直な断面を意味する。

[0028] 本発明の一側面に係る繊維強化プラスチック又は繊維強化熱可塑性プラスチックに用いられる着色ガラス繊維を得る方法は、顔料を含まず、第1のシランカップリング剤、被膜剤及び界面活性剤を含む表面処理剤によって処理したガラス繊維を処理する表面処理工程と、乾燥することによって表面処理層が形成されたガラス繊維を得る工程と、表面処理層が形成されたガラス繊維を、第2のシランカップリング剤及び顔料を含む着色剤で処理し着色層を形成する着色工程と、水洗いする水洗工程を備えることを特徴とする。

[0029] 第1のシランカップリング剤を含む表面処理剤によって処理を行った後に、第2のシランカップリング剤を含む着色剤による処理を行うことにより、顔料がガラス繊維表面に付着することになる。また、シランカップリング剤を含む着色剤によって、着色工程を行うことによって、樹脂と接着性の良い着色ガラス繊維を得ることができる。また、表面処理剤によって、ガラス表面に被膜（表面処理層）が形成されているため、その後の着色処理工程で着色処理剤に含まれている顔料等によってガラス繊維が傷つくことがない。そ

のため強化繊維として用いた場合に成形品強度の低下が起こらない。

[0030] さらに、着色処理後に水洗いを行うことによって、過剰の着色処理剤を除去し、ガラス繊維への顔料粒子の付着が均一なものとなる。

[0031] 本発明の一側面に係る繊維強化プラスチック又は繊維強化熱可塑性プラスチックに用いられる着色ガラス繊維を得る方法は、表面処理層と着色層の重量の和がガラス繊維の重量に対して0.25～1.70wt%となるように処理することを特徴とする。

[0032] 表面処理層と着色層の重量の和が、ガラス繊維の重量に対して0.25wt%以上であることが高い成形品強度を保つ上で好ましい。また、表面処理層と着色層の重量の和がガラス繊維の重量に対して1.70wt%より多い場合には、過剰の処理剤によりガラス繊維同士の付着が起こるため、成形品強度やブロッキング発生率が高くなる。

[0033] 本発明の一側面に係る繊維強化プラスチック又は繊維強化熱可塑性プラスチックに用いられる着色ガラス繊維を得る方法において、着色を施すガラス繊維の形態がチョップドストランド、又はロービングであることを特徴とする。

[0034] ガラス繊維は、通常、チョップドストランド、又はロービングの形態で強化繊維として使用されるが、どちらの形態のガラス繊維であっても、本発明による着色ガラス繊維の製造方法であれば、強化繊維として用いた場合に成形品強度、外観ともに良好なものを得ることができる。

[0035] 本発明の一側面に係る着色ガラス繊維は、前記製造方法によって得ることを特徴とする。

[0036] 本発明の一側面に係る製造方法によって得られた着色ガラス繊維であれば、成形品強度も高く、また、外観も良好な成形品を得ることができる。

[0037] 本発明の一側面に係る繊維強化プラスチック又は繊維強化熱可塑性プラスチックは、前記着色ガラス繊維と、プラスチック又は熱可塑性プラスチックとを含むことを特徴とする。

[0038] 本発明の一側面に係る着色ガラス繊維を用いた複合材料とすることによっ

て、強度が高く、外観に優れた成形品を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]本発明による着色ガラス繊維（図1 A）、従来法による着色ガラス繊維（図1 B）の表面部分の断面を模式的に表した図。

[図2]本発明の一側面に係る着色ガラス繊維の製造方法を表した図。

発明を実施するための形態

[0040] 図1 Aに本発明の一側面に係る着色ガラス繊維の表面構造を模式的に表す。本発明では表面処理剤により処理した後に、着色処理剤によって処理する。したがって、ガラス表面に表面処理剤による表面処理層が形成され、さらにその外側に着色層が形成される。

[0041] 一方、従来法では表面処理剤に着色剤を添加して用いていたため、ガラス表面の着色層は表面処理剤と一体となったものが形成されていた（図1 B）。

[0042] 図2に本発明の製造方法を示す。熔融ガラスは紡糸することにより、ガラス繊維を得ることができる。本発明の一側面に係る着色ガラス繊維は、チョップドストランド、ロービングの形態で提供することができるが、紡糸しながら表面処理剤の塗布を行い、ロービングは乾燥工程を経て、チョップドストランドは切断前、あるいは切断後に乾燥工程を経ることにより、ガラス表面に表面処理層が形成される。

[0043] 乾燥工程は、例えば、ガラス繊維切断前では70～140℃で10～30時間、切断後であれば70～140℃で30分～1時間程度の処理を行えばよい。

次にロービングの場合はそのまま、チョップドストランドの場合は、所定の長さに切断された後、着色処理が行われる。着色処理は、ロービングの場合には着色処理剤を入れた着色槽を設け、連続的に浸漬することで、巻取りながら着色を行うことができる。

[0044] チョップドストランドの場合には、製造したチョップドストランドを着色槽に入れ、所定の時間攪拌することによって、着色することができる。

- [0045] ロービング、チョップドストランド、どちらの形態も、着色後の水洗工程、乾燥工程を経て、着色ガラス繊維製品とする。
- [0046] 本発明の一側面に係る着色ガラス繊維は、チョップドストランドの場合、フィラメント径 $3\sim 19\mu\text{m}$ 、カット長 $1.5\sim 25\text{mm}$ のものをいう。また、ロービングは、ガラス繊維の番手が $280\sim 9600\text{tex}$ のものをいう。なお、ガラス繊維の番手（tex）は、ガラス繊維 1000m 当たりのグラム数に相当する。これらの範囲のチョップドストランド、ロービングであれば、様々な樹脂、成形法の繊維強化プラスチック（FRP）、繊維強化熱可塑性プラスチック（FRTP）に用いることができる。
- [0047] なお、本発明において、「成形品」とは、繊維強化プラスチック、繊維強化熱可塑性プラスチックの両者を含む。
- [0048] 着色ガラス繊維のフィラメント断面形状は長円形、円形を問わず使用できるが、長円形の方が断面積が大きくなり、成形品強度の向上が見込めるため、より好ましい。
- [0049] また、本発明の表面処理剤は、シランカップリング剤、被膜剤及び界面活性剤を含む。シランカップリング剤としては、モノアミノシラン、ジアミノシラン、メタクリルシラン、エポキシシラン、ビニルシラン、アクリルシラン、ウレイドシラン、メルカプトシランが例示できる。シランカップリング剤は樹脂との相性によって選定すればよい。
- [0050] 被膜剤としては、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂が例示できる。被膜剤を添加することによって、ガラス表面に被膜が形成されることから、外層である着色層に含まれる顔料粒子によってガラス表面に傷がつくことを防止する。被膜剤は樹脂との相性や、成形方法によって適宜選択すればよい。
- [0051] 界面活性剤としてはカチオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤が例示できる。界面活性剤を添加することによって、表面処理剤の安定性向上、紡糸時のガラス繊維切断率の低減、巻き返し時の毛羽低減、帯電防止、ガラス繊維束への柔軟性付与という効果が生じる。

[0052] 表面処理剤には、溶媒以外の成分として、溶媒以外の成分の重量の総和に対して、シランカップリング剤、被膜剤、界面活性剤を夫々2～40wt%、60～95wt%、0.1～10wt%程度含有している。

[0053] また、本発明の着色処理剤は、シランカップリング剤及び顔料を含む。シランカップリング剤としては、モノアミノシラン、ジアミノシラン、メタクリルシラン、エポキシシラン、ビニルシラン、アクリルシラン、ウレイドシラン、メルカプトシランが例示できる。シランカップリング剤は成形品製造に用いる樹脂との相性によって選定すればよい。

[0054] 表面処理剤に含まれるシランカップリング剤（以下、第1のシランカップリング剤という。）と、着色剤に含まれるシランカップリング剤（以下、第2のシランカップリング剤という。）は同一のものであっても、異なるものであってもよいが、第1のシランカップリング剤と第2のシランカップリング剤との合計量は、表面処理層と着色層の合計重量（表面処理剤中の溶媒以外の成分の重量と着色剤中の溶媒以外の成分の重量との和）に対し2.0～65.0wt%で、第1のシランカップリング剤と第2のシランカップリング剤の重量比は、20：80～95：5の重量比で含まれることが好ましい。また、第1のシランカップリング剤と第2のシランカップリング剤との合計量は、ガラス繊維の集束性及び成形品強度が優れることから、表面処理層と着色層の合計重量に対し5.0～30.0wt%であることがより好ましく、8.0～20.0wt%であることがさらに好ましい。

[0055] なお、表面処理剤の付着量（すなわち表面処理層の重量）、着色剤の付着量（すなわち着色層の重量）は、JIS R 3420に準拠して測定した。すなわち、規定量を105℃の乾燥機に入れ30分間乾燥後、室温まで放冷する。乾燥後の試験片重量を m_1 とする。次に、625℃に調整したマuffle炉に入れ30分間加熱後、室温まで放冷する。加熱後の試験片重量を m_2 とする。試験片の強熱減量 H_2 （質量分率（%））を下記式（1）により算出し、表面処理剤及び着色剤の付着量とした。なお、本発明の一側面に係る着色ガラス繊維の強熱減量は、表面処理剤の付着量と着色剤の付着量との和に相

当し、すなわち、表面処理層の重量と着色層の重量との和に相当する。

[0056]

$$H_2 = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \quad (1)$$

シランカップリング剤の重量比が上記範囲でないと、ガラス繊維／表面処理剤（表面処理層）／着色剤（着色層）が形成する各層間が剥離しやすいため、十分な成形品強度が得られない。また、着色層の剥離が生じるため、着色による成形品の外観向上の効果が得にくい。

[0057] 表面処理剤の付着量は、ブッシングから引き出されたガラス繊維に表面処理剤を付着する際の表面処理剤塗布用ローラーの回転速度、表面処理剤の濃度によって調節することができる。例えば、表面処理剤の付着量、すなわち表面処理層の重量を、ガラス繊維の重量に対して0.20wt%とする場合には、表面処理剤塗布用ローラーの回転速度を10～19m/min、表面処理剤の濃度（溶媒を含む表面処理剤の全重量に対する、表面処理剤に含まれる溶媒以外の成分の重量の総和の割合）を1.2～6.8%とすればよい。また、表面処理剤の付着量を1.30wt%とする場合には、表面処理剤塗布用ローラーの回転速度を20～35m/min、表面処理剤の濃度を7.0～13.5%とすればよい。また、上記に限らず、表面処理剤塗布用ローラーの回転速度、及び表面処理剤の濃度を適宜調節することにより、所望の付着量を達成できることは言うまでもない。

[0058] また、着色剤に含まれる顔料としては、カーボンブラック、酸化チタンのような無機顔料、中空粒子ラテックス顔料、アゾ顔料、フタロシアニン顔料を代表とする多環顔料が例示できる。また、複数の顔料を組合わせて、所望の色としてもよい。

[0059] また、顔料の粒径範囲は、例えば0.01～1μmであり、ここでいう粒径とはメジアン径を指す。具体的な、顔料の粒径範囲としては、カーボンブラックは0.02～0.3μm、酸化チタンであれば、0.2～0.4μm、中空粒子ラテックス顔料（白）であれば0.5～1μm、その他の色の中空粒子ラテックス顔料であれば、0.05～0.4μmのものをを用いること

ができる。

[0060] また、着色処理剤には界面活性剤を入れても良い。界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等が挙げられる。

[0061] ロービングの場合の着色剤付着量は、着色槽内での浸漬とその浸漬時間、着色処理剤の濃度によって調節することができる。

[0062] また、チョップドストランドの着色剤付着量は、着色処理剤で処理する時間、着色処理剤の濃度によって調節することができる。

[0063] また、着色工程後の水洗工程によって、過剰の着色処理剤は洗い流される。そのため水洗工程後には、着色剤付着量が10～40%程度減少する。したがって、減少分を見越して着色剤を付着させる必要がある。

[0064] 例えば、チョップドストランドの場合、最終的な着色剤付着量、すなわち着色層の重量、ガラス繊維の重量に対してを0.05wt%とする場合には、着色剤処理時間を10～60分間、着色剤の濃度（溶媒を含む着色剤の全重量に対する、着色剤に含まれる溶媒以外の成分の重量の総和の割合）を0.7～3.5wt%、着色剤付着量を0.40wt%とする場合には、着色剤処理時間を10～60分間、着色処理剤の濃度を5.0～25.0wt%とすればよい。また、上記に限らず、着色剤処理時間、及び着色処理剤の濃度を適宜調節することにより、所望の付着量を達成できることは言うまでもない。

[0065] 本発明の一側面に係る成形品は、本発明の一側面に係る着色ガラス繊維と、プラスチック又は熱可塑性プラスチックとを含む。プラスチック又は熱可塑性プラスチックとしては、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂が例示できる。ここで、プラスチック又は熱可塑性プラスチックは、顔料又は染料を含むことにより、着色ガラス繊維と略同色に着色されていることが

好ましい。本発明の着色ガラス繊維とプラスチック又は熱可塑性プラスチックとが略同色に着色されていることで、本発明の着色ガラス繊維による、ちらつき低減、成形品外観向上の効果が大きくなる。また、本発明の着色ガラス繊維による、ちらつき低減、成形品外観向上の効果が特に大きくなることから、本発明の着色ガラス繊維及びプラスチック又は熱可塑性プラスチックは、暗色（黒色、褐色、紺色、深緑色、臙脂色等の低明度の色）に着色されていることがより好ましく、黒色に着色されていることが特に好ましい。なお、2つの色調（L 1、a 1、b 1）、（L 2、a 2、b 2）が略同色であるとは、 $\Delta E = \left((L 1 - L 2)^2 + (a 1 - a 2)^2 + (b 1 - b 2)^2 \right)^{1/2}$ 、が20以下であることを意味する。

[0066] 以下に本発明を実施例を示しながら詳細に説明する。

[0067] なお、以下の表1に示しているガラス繊維、成形品の評価項目は、下記の方法で測定、評価を行った。

[0068] 顔料粒子の付着均一性（表1、付着均一性と表記）に関しては、走査電子顕微鏡で写真を5枚撮影し、各写真10本ずつ、300 μ mの長さが測定できる箇所を選択し、付着した顔料粒子数を数え、平均と標準偏差から変動係数を求めた。変動係数が30%未満を均一（○）、30%以上を不均一（×）として表している。なお、本発明において、上述した変動係数が30%未満である場合に、「顔料が着色ガラス繊維の表面に均一に付着している」と定義する。

[0069] モノフィラメントによる成形品表面のちらつき（表1、ちらつきと表記）、成形品外観に関しては、目視によって判断した。具体的にはモノフィラメントによる成形品表面のちらつきは、成形品表面付近のガラス繊維が光を反射して、キラキラ見えるかによって判断した。ちらつきが全く見られないものを○、わずかに見えるものを△、全面に見えるものを×として表す。

[0070] また、成形品外観については、成形品表面に未分散のガラスが白く見えたり、ガラス繊維が透けて見えたりするものを×、わずかに見えるものを△、見えないものを○として表す。

- [0071] ガラス繊維集束性（表 1、GF 集束性と表記）に関しては、毛羽量の測定により判断した。ガラス繊維の集束性が悪いと、ガラス繊維表面が毛羽立つ。チョップドストランドの場合には、チョップドストランド 300 g をビーカーに入れ、攪拌機で 100 rpm で 5 分間攪拌し、発生する毛羽の重量を測定した。毛羽量が 40 g 未満のものを集束性が良い（○）、40 g 以上 60 g 未満のものを集束性がやや悪い（△）、60 g 以上のものを集束性が非常に悪い（×）として評価した。
- [0072] ロービングの場合は、ロービングをガイドに通して、速度 20 m/min で、30 分間走行させた後、ガイドに溜まった毛羽量を測定する。毛羽量が 20 mg 未満のものを集束性が良い（○）、20 mg 以上 30 mg 未満のものを集束性がやや悪い（△）、30 mg 以上のものを集束性が非常に悪い（×）として評価した。
- [0073] 成形品強度に関しては、樹脂としてポリアミドを用い、各ガラス繊維を強化繊維として混合した成形品を作成し、ダンベル形状試験片の引張強度を測定し判断した。引張強度が 160 MPa 以上のものを強度が非常に強い（◎）、130 MPa 以上 160 MPa 未満のものを強度が強い（○）、110 MPa 以上 130 MPa 未満のものを強度が弱い（△）、110 MPa 以下のものを強度が非常に弱い（×）として表している。なお、熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステルを用いて強度を測定し、樹脂の種類に関わらず同様の傾向が見られることを確認している。
- [0074] ブロッキング発生率（表 1、ブロッキングと表記）は、チョップドストランド 100 g を分級機で 10 秒間篩にかけた後、メッシュに残ったチョップドストランドの重量で評価した。ここでは、長さ 3 mm のチョップドストランドを用いているため、チョップドストランドの長さより、少し小さい約 2.8 mm メッシュの篩を用いている。
- [0075] メッシュに残ったチョップドストランドの量が、10 g 以下のものをブロッキング発生率が非常に低い（○）、10 g より多く 25 g 以下のものを低い（△）、25 g より多いものを非常に高い（×）として表している。

[0076] チョップドストランド流動安定性（表 1、CS 流動安定性と表記）は、チョップドストランドの成形機や押出機のホッパーでの流動安定性を表す。吐出量の設定値と実測値の変動係数（C. V.）で表す。具体的には成形機等のホッパーの吐出用スクリュウの回転数を一定にし、ホッパー内のチョップドストランド残量を一定間隔で一定時間測定する。ホッパー内チョップドストランド残量測定結果の始点と終点を使用して傾きを計算し、傾きに対する各測定結果の差の平均値と標準偏差から変動係数を算出する。変動係数が 40%未満の場合を流動安定性が非常に良い（○）、40%以上 55%未満の場合を流動安定性がやや悪い（△）、55%以上の場合を流動安定性が非常に悪い（×）として表す。

[0077]

[表1]

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
繊維形態	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	RS
断面形状	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	長円	円
処理方法	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階
表面処理層重量 (wt%)	0.60	0.20	1.30	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.20	0.60	0.60
表面処理層中 SC割合(%)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	25.0	10.0	10.0	2.0	40	10.0	10.0
表面処理層中 S C割合(wt%)	0.06	0.02	0.13	0.06	0.06	0.15	0.05	0.05	0.012	0.08	0.06	0.06
着色剤重量 (wt%)	0.20	0.20	0.20	0.05	0.40	0.20	0.03	0.50	0.20	0.40	0.20	0.25
着色層 SC割合(%)	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	30.0	11.0	11.0	4.0	70.0	11.0	11.0
着色層 S C割合(wt%)	0.023	0.023	0.023	0.0055	0.044	0.06	0.0033	0.055	0.008	0.28	0.022	0.0275
SC割合含有量 (wt%)	10.25	6.6	10.1	10.1	10.1	26.3	10.0	10.5	2.5	60	10.25	10.3
表SC割合/着SC割合	73/27	48/52	86/14	92/8	58/42	71/29	95/5	52/48	60/40	22/78	73/27	60/40
付着均一性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ちらつき	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
成形品外観	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
GF集束性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
成形品強度	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	◎	◎
ブロッキング	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
CS流動安定性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	—

[0078]

	比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
繊維形態	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	RS	RS
断面形状	円	円	円	円	円	円	円	円	円	長円	円	円
処理方法	1段階	無着色	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	2段階	無着色	1段階	無着色
表面処理層重量 (wt%)	0.80	0.60	0.60	0.03	1.60	0.60	0.60	0.80	0.80	0.80	0.80	0.60
表面処理層中 SC割合有比(%)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	0	1.0	70	10.0	10.0	10.0
表面処理層中 S C割合量(wt%)	0.08	0.06	0.06	0.003	0.16	0.06	0	0.006	0.42	0.06	0.03	0.60
着色層重量 (wt%)	—	—	0.20*	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	—	—	—
着色層 SC割合有比(%)	—	—	11.0	11.0	11.0	0	11.0	1.0	75	—	—	—
着色層 S C割合量(wt%)	—	—	0.022	0.022	0.022	0	0.022	0.002	0.15	—	—	—
SC割合有量 (wt%)	—	—	10.25	10.87	10.11	7.5	2.75	1.0	71.25	—	—	—
表SC割合/着色SC割合	—	—	73/27	12/88	88/12	100/0	0/100	75/25	74/26	—	—	—
付着均一性	×	—	×	○	○	×	○	×	○	—	×	—
もちつき	△	×	○	○	○	×	○	×	○	×	○	×
成形品外観	△	×	○	○	○	×	○	×	○	×	△	×
GF集束性	△	○	○	×	○	○	○	○	△	○	△	○
成形品強度	×	○	○	△	△	×	×	×	○	⊗	×	⊗
ブロッキング	△	—	×	○	×	○	○	○	○	—	—	—
CS流動安定性	△	○	×	×	△	○	○	○	×	○	—	—

[0079] まず、本発明の着色ガラス繊維の製造方法である表面処理剤によって処理した後に、着色処理剤で処理する2段階処理による処理方法（表1、処理方法において2段階と表記）、従来法である表面処理剤に顔料を添加し、着色処理を行ったもの（表1、処理方法において1段階と表記）、表面処理剤のみの処理による無着色のものについて検討を行った。

[0080] 繊維形態としてはチョップドストランド（CS）を用い、断面形状は円形

のものを用いた。表面処理剤付着量（以下、表面処理層重量ともいう。）を 0.60 wt %、着色剤付着量（以下、着色層重量ともいう。）を 0.20 wt %となるように、各工程の処理を行い、顔料粒子の付着均一性（表 1、付着均一性と表記）、モノフィラメントによる成形品表面のちらつき（表 1、ちらつきと表記）、成形品外観、ガラス繊維の集束性（表 1、GF 集束性と表記）、成形品強度、ブロッキング発生率（表 1、ブロッキングと表記）、チョップドストランドの流動安定性（表 1、CS 流動安定性と表記）について解析した（実施例 1）。結果を表 1 に示す。

[0081] これに対し、実施例 1 と同一の繊維形態（CS）、断面形状円形のものを用い、従来法により顔料を表面処理剤に添加して、付着量は実施例 1 の表面処理剤付着量 0.60 wt %、着色剤付着量 0.20 wt %との合計である 0.80 wt %となるように付着させたもの（処理方法：1 段階、比較例 1）、表面処理剤による処理のみで、着色工程を経ない無着色のガラス繊維（比較例 2）を作成し、ガラス繊維、成形品の性状を解析した。

[0082] また、実施例 1 と同様に表面処理剤付着量を 0.60 wt %、着色剤付着量を 0.20 wt %であるが、水洗工程を経ずに得た着色ガラス繊維（比較例 3、着色剤付着量を 0.20 * で表す。）を得て、ガラス繊維、成形品の性状を解析した。結果を表 1 に示す。

[0083] 比較例 2 に示す無着色のガラス繊維を用いたものでは、表面のちらつきも目立ち、また、成形品表面にガラス繊維が透けて見えるため、成形品外観が悪い。また、従来法による着色剤を表面処理剤に添加し 1 段階処理により着色を行う場合には（比較例 1）、顔料粒子の付着均一性が悪いためか、モノフィラメントによる表面のちらつきが散見される。

[0084] また、水洗工程を経ずに得た着色ガラス繊維は、ちらつき、成形品外観は良いものの、ブロッキング発生率が高く、それに伴いチョップドストランドの流動安定性が悪くなっている。また、顔料粒子の付着均一性も低くなっている。

[0085] これに対し、本発明の製造方法により表面処理工程、着色処理工程の 2 段

階を経て得られた実施例1の着色ガラス繊維は、ちらつきもなく、また、成形品の外観も非常に良い。

[0086] さらに、比較例1で示した1段階処理の場合には、ガラス繊維の集束性がやや悪く、成形品強度が非常に弱くなっている。成形品強度が非常に弱いのはガラス繊維表面に表面処理剤の層が形成されておらず、顔料粒子によりガラス繊維に傷がつくことが原因であると考えられる。また、ブロッキング発生率が高いため、チョップドストランドの流動安定性も悪いという結果が得られた。

[0087] 次に、表面処理層及び着色層がガラス繊維に付着している重量と、ガラス繊維、成形品の性状について検討を行った。繊維形態としてはチョップドストランドを用い、断面形状は円形のものをを用いて解析を行った。

[0088] 表面処理層重量が0.03wt%、着色層重量が0.20wt%、すなわちガラス繊維に対する合計の重量が0.23wt%になるように処理し、ガラス繊維、成形品の性状を解析した（比較例4）。また、表面処理層重量が1.60wt%、着色層重量が0.20wt%、すなわちガラス繊維に対する合計の重量が1.80wt%になるように処理し、ガラス繊維、成形品の性状を解析した（比較例5）。

[0089] 比較例4、比較例5、どちらのガラス繊維を用いた場合も成形品強度が弱く、また、比較例4のガラス繊維はチョップドストランドの流動安定性が非常に悪く、比較例5のガラス繊維ではブロッキング発生率が非常に高いという結果が得られた。表面処理層、着色層ともにガラス繊維を保護し、樹脂との接着性を上げるという効果があるため、合計量が少ないと成形品強度に影響があるものと考えられる。また、合計量が多い場合には、過剰の処理剤によりガラス繊維同士が付着し、ブロッキング発生率が高くなるものと考えられる。

[0090] 上記結果から、表面処理層と着色層の合計量は、ガラス繊維の重量に対して0.25～1.70wt%の範囲であることが好ましいとの結論を得た。

[0091] 次に、表面処理剤の付着量について検討を行った。繊維形態としてはチョ

ップドストランドを用い、断面形状は円形のものを用い、表面処理剤の付着量を0.03～1.60wt%まで替えて検討を行った。なお、着色処理剤付着量は全て0.20wt%として成形品の性状の解析を行った。

[0092] 表面処理剤付着量が0.03wt%（比較例4）、0.20wt%（実施例2）、1.30wt%（実施例3）、1.60wt%（比較例5）の着色ガラス繊維、及び成形品の性状の解析を行った。結果を表1に記載する。

[0093] 成形品のちらつき、外観に関しては、表面処理剤の付着量を変えても着色を行っていれば実施例、比較例、いずれも良好であった。

[0094] しかしながら、表面処理剤付着量が0.03wt%と低い比較例4の着色ガラス繊維を用いた場合では、ガラス繊維の集束性が非常に悪く、そのためチョップドストランドの流動安定性が非常に低くなるという弊害が生じた。また、表面処理剤付着量が1.60wt%と高い比較例5の着色ガラス繊維を用いた場合には、過剰の付着剤が原因と考えられる非常に高いブロッキング発生率、それに伴いチョップドストランドの流動安定性がやや悪くなるという結果が得られた。

[0095] これら結果より、表面処理剤の付着量は、0.20～1.30wt%が適正であると結論付けた。

[0096] 次に、上記と同様に繊維形態としてはチョップドストランド、断面形状は円形のものを用い、着色処理剤付着量について検討を行った。表面処理層の重量は0.60wt%と一定にし、着色層重量を0.03～0.50wt%まで替えて検討を行った。

[0097] 着色処理剤付着量が0.03wt%（実施例7）、0.05wt%（実施例4）、0.20wt%（実施例6）、0.40wt%（実施例5）、0.50wt%（実施例8）の着色ガラス繊維、及び成形品の性状の結果を解析した。結果を表1に示す。

[0098] 実施例4～8に示すように、着色層重量が0.03wt%～0.50wt%の範囲では、ガラス繊維、成形品の性状が非常に悪い（×）となるような評価のものはなかった。したがって、着色層重量が0.03wt%～0.5

0 w t %の範囲であることが好ましい。

[0099] また、着色層重量が0.03 w t %のガラス繊維（実施例7）を用いた成形品の場合は、顔料が少ないため、ちらつき、成形品外観が悪い（△）との評価、0.50 w t %のガラス繊維（実施例8）を用いた成形品の場合には、成形品強度、流動安定性が低い（△）という評価となっている。しかし、着色処理剤付着量として0.05 w t %（実施例4）、0.20 w t %（実施例6）、0.40 w t %（実施例5）の着色ガラス繊維を用いた場合には、成形品外観、強度等、すべてにおいて良好であった。したがって、着色層重量は、0.05 w t %～0.40 w t %であることがより好ましい。

[0100] さらに、シランカップリング剤（表1中シランカップリング剤をSC剤と表記する。）はガラスの樹脂に対する接着性に重要であることから、シランカップリング剤の含量について検討を行った。

[0101] 第1のシランカップリング剤と第2のシランカップリング剤の比を変えて、ガラス繊維を処理し、ガラス繊維、成形品の性状を解析した。第1のシランカップリング剤と第2のシランカップリング剤との量比を22：78（実施例10）～95：5（実施例7）まで変え、比較として、第1のシランカップリング剤、又は第2のシランカップリング剤を含まないもの（比較例6、7）のガラス繊維を作り、成形品を製造してガラス繊維、成形品の性状を解析した。結果を表1に示す。

[0102] 第1、又は第2のシランカップリング剤を含まないものは、成形品強度が非常に低かった。さらに、第2のシランカップリング剤を含まない場合には、付着均一性、ちらつき、成形品外観も不良であった。上記結果から、第1のシランカップリング剤、第2のシランカップリング剤の量比は20：80～95：5であることが良いと結論付けた。

[0103] さらに、シランカップリング剤の含量について検討を行った。表面処理層の重量と着色層の重量との和に対する第1のシランカップリング剤と第2のシランカップリング剤の合計重量の割合（シランカップリング剤含有量と称する。）を変えて、ガラス繊維を処理し、ガラス繊維、成形品の性状を解析

した。

[0104] シランカップリング剤含有量が1.0 wt % (比較例8) の場合には、顔料の付着均一性が悪いため、ちらつき、成形品外観が悪かった。また、シランカップリング剤の含量が少ないため、樹脂との接着性が悪いためか成形品強度が非常に低かった。

[0105] さらに、シランカップリング剤が71.25 wt %とシランカップリング剤を多量に含む場合 (比較例9) には、チョップドストランドの流動安定性が非常に悪かった。また、ガラス繊維の集束性がやや悪いという結果が得られた。

[0106] 一方、シランカップリング剤含有量が2.5 wt % (実施例9) では成形品強度が弱い (Δ)、60 wt % (実施例10) の場合では、ガラス繊維集束性がやや悪い (Δ) という評価があるものの他の基準は十分満たしている。したがって、シランカップリング剤の合計の含有量は、表面処理層の重量と着色層の重量の和に対して、2.0 ~ 65.0 wt %であることが好ましいとの結論を得た。

[0107] 次に、断面形状の違いによる影響を解析した。断面形状が扁平であるものは表面積が大きくなることから、ガラス繊維と樹脂との接着面積が増すため、接着力が強くなり、結果として成形品強度が高くなる。一方、扁平であることから、成形品表面に対して長径面が平行に並ぶため、無着色のガラス繊維を用いた場合には、長径面に光が反射して、モノフィラメンによるちらつきが目立つという欠点が指摘されていた。

[0108] そこで、断面形状が長円形である着色ガラス繊維 (実施例11) と、無着色のガラス繊維 (比較例10) を用いて、成形品の性状を解析した。

[0109] 実施例11に示すように、断面形状が長円形であるガラス繊維であっても、本願発明の方法により着色したガラス繊維を用いた場合には、ちらつき、成形品外観ともに良好な結果を得ることができた。これに対し、無着色のガラス繊維を用いた場合には (比較例10)、ちらつき、成形品外観ともに良いものが得られなかった。

- [0110] 最後に、ロービング（RS；ロービングストランド）を用いた場合について解析を行った。本発明の方法で得られた着色したロービング（実施例12）、1段階処理で着色を行ったロービング（比較例11）、無着色のロービング（比較例12）を用いて、ガラス繊維、及び成形品の性状の解析を行った。結果を表1に示す。
- [0111] 1段階処理で着色を行ったガラス繊維（比較例11）を用いた場合には、顔料粒子の付着均一性が低く、また、成形品強度も非常に低かった。無着色のものを用いた場合には、ガラス繊維が成形品表面に透けて見えるため、ちらつき、成形品外観に問題が生じた。一方、本発明の着色ガラス繊維の製造方法によって、ロービングを着色した場合には、成形品外観、強度等に問題が生じることもなく、良好な結果が得られた。
- [0112] 以上、本発明の製造方法により、表面処理剤によって処理した後に、着色処理剤によって処理し、さらに水洗を行うことにより、得られたガラス繊維を強化繊維として用いれば、外観に優れ、強度も高い成形品を得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 繊維強化プラスチック又は繊維強化熱可塑性プラスチックに用いられる着色ガラス繊維であって、
- ガラス繊維表面に、表面処理層及び着色層がこの順番で積層され、
- 前記表面処理層は、顔料を含まず、第1のシランカップリング剤、被膜剤、及び界面活性剤を含み、
- 前記着色層は、第2のシランカップリング剤及び顔料を含み、
- 前記表面処理層と前記着色層の重量の和が前記ガラス繊維の重量に対して0.25～1.70wt%であり、
- 前記顔料が前記着色ガラス繊維の表面に均一に付着していることを特徴とする着色ガラス繊維。
- [請求項2] 請求項1記載の着色ガラス繊維であって、
- 前記表面処理層は前記ガラス繊維の重量に対して0.20～1.30wt%、
- 前記着色層は前記ガラス繊維の重量に対して0.03～0.50wt%の重量であることを特徴とする着色ガラス繊維。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の着色ガラス繊維であって、
- 前記第1のシランカップリング剤と第2のシランカップリング剤との重量比が、20：80～95：5であることを特徴とする着色ガラス繊維。
- [請求項4] 請求項1～3いずれか1項記載の着色ガラス繊維であって、
- 前記第1のシランカップリング剤及び第2のシランカップリング剤の合計重量は、前記表面処理層の重量と前記着色層の重量との和に対して、2.0～65.0wt%であることを特徴とする着色ガラス繊維。
- [請求項5] 請求項1～4いずれか1項記載の着色ガラス繊維であって、
- 前記ガラス繊維は、チョップドストランド又はロービングであることを特徴とする着色ガラス繊維。

- [請求項6] 請求項1～5いずれか1項記載の着色ガラス繊維であって、
前記ガラス繊維が、長円形断面を有することを特徴とする着色ガラス繊維。
- [請求項7] 繊維強化プラスチック又は繊維強化熱可塑性プラスチックに用いられる着色ガラス繊維を得る方法であって、
顔料を含まず、第1のシランカップリング剤、被膜剤、及び界面活性剤を含む表面処理剤によって処理したガラス繊維を処理する表面処理工程と
乾燥することによって表面処理層が形成されたガラス繊維を得る工程と
前記表面処理層が形成されたガラス繊維を、第2のシランカップリング剤及び顔料を含む着色剤で処理し着色層を形成する着色工程と
水洗いする水洗工程を備えることを特徴とする着色ガラス繊維の製造方法。
- [請求項8] 請求項7記載の繊維強化プラスチック又は繊維強化熱可塑性プラスチックに用いられる着色ガラス繊維を得る方法であって、
前記表面処理層と前記着色層の重量の和が前記ガラス繊維の重量に対して0.25～1.70wt%となるように処理することを特徴とする着色ガラス繊維製造方法。
- [請求項9] 請求項7又は8記載の繊維強化プラスチック又は繊維強化熱可塑性プラスチックに用いられる着色ガラス繊維を得る方法であって、
着色を施すガラス繊維の形態がチョップドストランド、又はロービングであることを特徴とする着色ガラス繊維製造方法。
- [請求項10] 繊維強化プラスチック又は繊維強化熱可塑性プラスチックに用いられる着色ガラス繊維であって、
請求項7～9いずれか1項記載の着色ガラス繊維製造方法によって得ることを特徴とする着色ガラス繊維。
- [請求項11] 請求項1～6又は10のいずれか1項記載の着色ガラス繊維と、プ

ラスチック又は熱可塑性プラスチックとを含む成形品。