

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年9月27日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/127777 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 1/00 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/001133
- (22) 国際出願日: 2012年2月21日(21.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-060931 2011年3月18日(18.03.2011) JP
特願 2011-067079 2011年3月25日(25.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ニチアス株式会社(NICHIAS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058555 東京都港区芝大門1丁目1番26号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 米内山 賢(YONAIYAMA, Ken) [JP/JP]; 〒1058555 東京都港区芝大門1丁目1番26号 ニチアス株式会社内

Tokyo (JP). 三原 徹也(MIHARA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1058555 東京都港区芝大門1丁目1番26号 ニチアス株式会社内 Tokyo (JP). 石原 鉄也(ISHIHARA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1058555 東京都港区芝大門1丁目1番26号 ニチアス株式会社内 Tokyo (JP). 岸木 智彦(KISHIKI, Tomohiko) [JP/JP]; 〒1058555 東京都港区芝大門1丁目1番26号 ニチアス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 渡辺 喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).

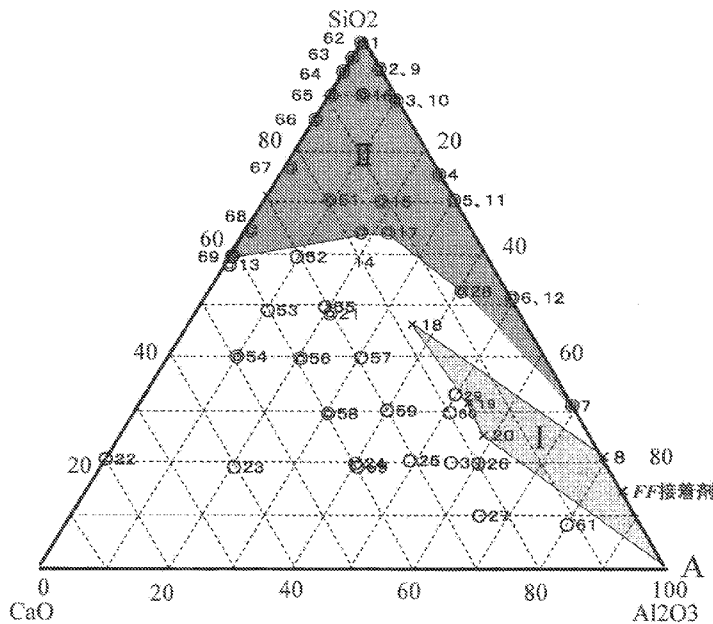
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

[続葉有]

(54) Title: ADHESIVE FOR INORGANIC FIBERS

(54) 発明の名称: 無機繊維用接着剤

[図1]



FF ADHESIVE

(57) Abstract: Provided is a zeolite-free adhesive for inorganic fibers that contains SiO₂, CaO, and Al₂O₃ within a range excluding range I enclosed by the following point A, point 8, point 18, point 19, and point 20 in the phase diagram of SiO₂-Al₂O₃-CaO shown in Fig. 1, where point A is SiO₂ (0%) Al₂O₃ (100%) CaO (0%), point 8 is SiO₂ (20.8%) Al₂O₃ (79.2%) CaO (0%), point 18 is SiO₂ (46.3%) Al₂O₃ (35.8%) CaO (17.9%), point 19 is SiO₂ (31.5%) Al₂O₃ (53.6%) CaO (14.9%), and point 20 is SiO₂ (25.2%) Al₂O₃ (57.5%) CaO (17.3%).

(57) 要約: 図1に示す、SiO₂-Al₂O₃-CaOの状態図において、以下の点A、点8、点18、点19、点20で囲まれる範囲Iを除いた範囲内のSiO₂、CaO、Al₂O₃を含み、ただしゼオライトを含まない無機繊維用接着剤。点A: SiO₂ (0%) Al₂O₃ (100%) CaO (0%) : 点8: SiO₂ (20.8%) Al₂O₃ (79.2%) CaO (0%) : 点18: SiO₂ (46.3%) Al₂O₃ (35.8%) CaO (17.9%) : 点19: SiO₂ (31.5%) Al₂O₃ (53.6%) CaO (14.9%) : 点20: SiO₂ (25.2%) Al₂O₃ (57.5%) CaO (17.3%)

WO 2012/127777 A1



SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：無機繊維用接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、新規な無機繊維用接着剤、特に生体溶解性無機繊維からなる成形体を接着するのに適した接着剤に関する。

背景技術

[0002] 無機繊維は、軽量で扱いやすく、且つ耐熱性に優れるため、例えば、耐熱性のシール材として使用されている。一方、近年、無機繊維が人体に吸入されて肺に侵入することによる問題が指摘されている。そこで、人体に吸入されても問題を起こさない又は起こしにくい生体溶解性無機繊維が開発されている。

これらの生体溶解性無機繊維は、例えばマット、ブロック等の成形体に加工し、接着剤により互いに接着させてから、また接着しながら炉壁等に施工する。生体溶解性無機繊維の成形体は、1100℃以上で使用されるため、接着剤にも同様の耐熱性が求められる。

従来、様々な無機質用接着剤が提案されているが（例えば特許文献1～5）、生体溶解性無機繊維の成形体用の接着剤は少ない。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平11-166158号公報
特許文献2：特開昭59-10345号公報
特許文献3：特開平10-273625号公報
特許文献4：特開平7-138081号公報
特許文献5：特開昭53-99239号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献2の3頁右上欄16行に記載のFF接着剤を、特定組成の生体溶

解性無機繊維の成形体に用いたとき、1100℃以上に加熱した場合、接着部分の繊維が熔融し、分離する場合があるという問題があった。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みて為されたものであって、接着部分の耐熱性の高い接着剤を提供することをその目的の一つとする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは鋭意研究の結果、接着剤に含まれる無機化合物と生体溶解性無機繊維が反応し、その結果無機繊維が熔融し接着部分が剥離しやすくなることを見出した。特に、接着剤に含まれる無機化合物の組成が熔融反応に影響していることを突き止めることで本発明を完成させた。

本発明によれば、以下の接着剤等が提供される。

1. 図1に示す、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ の状態図において、

以下の点A、点8、点18、点19、点20で囲まれる範囲Iを除いた範囲内の SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 を含み、ただしゼオライトを含まない無機繊維用接着剤。

点A	: SiO_2 (0%)	Al_2O_3 (100%)	CaO (0%)
点8	: SiO_2 (20.8%)	Al_2O_3 (79.2%)	CaO (0%)
点18	: SiO_2 (46.3%)	Al_2O_3 (35.8%)	CaO (17.9%)
点19	: SiO_2 (31.5%)	Al_2O_3 (53.6%)	CaO (14.9%)
点20	: SiO_2 (25.2%)	Al_2O_3 (57.5%)	CaO (17.3%)

2. 図1に示す、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ の状態図において、

以下の点1、点7、点28、点17、点14、点13で囲まれる範囲II内の SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 を含む1記載の無機繊維用接着剤。

点1	: SiO_2 (100%)	Al_2O_3 (0%)	CaO (0%)
点7	: SiO_2 (30.7%)	Al_2O_3 (69.3%)	CaO (0%)
点28	: SiO_2 (51.7%)	Al_2O_3 (40.8%)	CaO (7.5)

%)

点17: SiO_2 (64.2%) Al_2O_3 (21.5%) CaO (14.3%)

点14: SiO_2 (64.2%) Al_2O_3 (17.9%) CaO (17.9%)

点13: SiO_2 (58.3%) Al_2O_3 (0%) CaO (41.7%)

3. 有機バインダーが、接着剤中に0.5～10重量%含有される1又は2記載の無機繊維用接着剤。

4. コロイダルシリカが、接着剤中に0～98重量%含有される1～3のいずれか記載の無機繊維用接着剤。

5. 前記接着剤が溶媒を含み、

下記式で表わされる、接着剤中に含有される固形分比率が、5～85重量%である1～4のいずれか記載の無機繊維用接着剤。

固形分比率 = 溶媒を除去した接着剤重量 (乾燥後重量) \times 100 / 接着剤重量 (乾燥前重量)

6. 生体溶解性無機繊維を含む成形体を接着するための1～5のいずれか記載の無機繊維用接着剤。

7. 以下の組成の無機繊維を含む成形体を接着するための1～5のいずれか記載の無機繊維用接着剤。

SiO_2 と Al_2O_3 と ZrO_2 と TiO_2 との合計 50～82重量%

CaO と MgO との合計 18～50重量%

8. 以下の組成の無機繊維を含む成形体を接着するための1～5のいずれか記載の無機繊維用接着剤。

SiO_2 50～82重量%

CaO と MgO との合計 10～43重量%

9. 無機繊維を含む成形体と、1～8のいずれか記載の無機繊維用接着剤からなるキット。

10. 1～8のいずれか記載の無機繊維用接着剤が乾燥又は加熱されて硬化した硬化接着剤。

11. 無機繊維を含む成形体が、1～8のいずれか記載の無機繊維用接着剤又は10記載の硬化接着剤で接着された接着成形体。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、接着部分の耐熱性の高い接着剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の接着剤を示す $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 状態図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の接着剤は、図1に示す $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ の状態図において、点A、点8、点18、点19、点20で囲まれる範囲Iを除いた範囲内の組成(重量%)で、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 を含む。尚、この状態図は、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 の合計を100%としている。

この組成にある接着剤は、高温において無機繊維と相互作用して溶解し難い。これは、接着剤中に含有される無機成分が繊維と溶解反応しないためと考えられる。

[0010] 図1において、好ましい SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 の範囲を以下に例示する。

[範囲II]

点1、点7、点28、点17、点14、点13で囲まれる範囲

[範囲III]

点1、点13、点54、点58、点21、点28、点7で囲まれる範囲

[範囲IV]

点1、点22、点23、点27、点61、点26、点60、点57、点21、点28、点7で囲まれる範囲

[0011] 上記の範囲であって、好ましくは SiO_2 を10%以上、より好ましくは20%以上、さら好ましくは30%以上、特に好ましくは50%以上含む。ま

た100%以下、98%以下又は95%以下としてよい。尚、特記しない限り、本明細書では含有量を示す%は重量%を意味する。

CaOは、好ましくは80%以下、より好ましくは50%以下、さら好ましくは40%以下含む。また0%以上、3%以上又は5%以上としてよい。

Al₂O₃は、好ましくは80%以下、より好ましくは50%以下、さら好ましくは40%以下含む。また0%以上、3%以上又は5%以上としてよい。

[0012] 本発明の接着剤は、無機成分はSiO₂、CaO、Al₂O₃のみから構成されていてもよいし、SiO₂、CaO、Al₂O₃の他、Na₂O、S、Cl等を微量（例えばSiO₂、CaO、Al₂O₃総量に対し3%又は2%以下）含むことができる。例えばNa₂Oを0.5~2.0%、他を0.1~1.0%含む。Na₂Oは、コロイダルシリカ、無機化合物、有機バインダー由来で含まれる。

本発明の接着剤は、MgO、無機質マイクロバルーン、ゼオライトを含む必要はない。

[0013] 本発明の接着剤は、好ましくは無機バインダーを含む。無機バインダーとして、粘土鉱物、コロイダルシリカ等が挙げられる。1種又は2種以上用いることができる。接着剤の強度が高まるためコロイダルシリカが好ましい。コロイダルシリカの好適な含有量は、接着剤100重量%中、0~98重量%、より好ましくは0~65重量%である。

[0014] 本発明の接着剤は、さらに、必要に応じ、無機成分の他、有機バインダーや溶媒を含む。有機バインダーは、例えば、セルロース系（カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC））、アルブミン、カゼイン、アルギン酸、寒天、澱粉、多糖類、ビニル系、ビニリデン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリエーテル系、ポリグリコール系、ポリビニルアルコール系、ポリアルキレンオキサイド系、ポリアクリル酸系の各化合物等が挙げられる。好ましくはセルロース系である。1種又は2種以上用いることができる。有機バインダーの量は、好ましくは、接着剤100重量%中

で、0～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%である。

[0015] 溶媒として、極性有機溶媒及び水が挙げられ、例えば、極性有機溶媒としては、エタノール、プロパノール等の1価のアルコール類やエチレングリコール等の2価のアルコール類、水としては蒸留水、精製水、イオン交換水、工業用水、水道水、地下水等が挙げられる。1種又は2種以上用いることができる。これら溶媒は特に制限されるわけではないが、作業環境、環境負荷の面から水が好ましい。

[0016] 溶媒の量は、好ましくは、接着剤100重量%中で15～95重量%、より好ましくは18～92重量%である。

[0017] 本発明の接着剤は、本発明の効果を損なわない範囲において、さらに、上記の成分の他、水ガラス、鉄粉、SUS粉、パルプ、防腐剤等を含むことができる。

[0018] 下記式で示される接着剤中に含有される固形分比率は、通常5～85重量%、好ましくは8～71重量%である。

固形分比率＝溶媒を除去した接着剤重量（乾燥後重量）×100／接着剤重量（乾燥前重量）

[0019] 本発明の接着剤は、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 が上記の組成となるように、原料の量を調整し、混合して製造できる。

接着剤の製造方法は、室温下で各材料を混合してもよいし、加熱しながら混合してもよいし、予め加熱した材料等を投入し混合してもよい。攪拌機を複数用いることもできる。

[0020] 無機化合物（鉱物等）やバインダー等の原料に含まれる SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 を合わせて上記の組成となればよい。

SiO_2 の原料として、シリカ、コロイダルシリカ、ワラストナイト（ CaSiO_3 ）、ムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）、カオリナイト、マイカ、タルク、ベントナイト、クレー等を用いることができる。

CaO の原料として、上記の他、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、アルミナセメントを用いることができる。

Al_2O_3 の原料として、上記の他、アルミナ、アルミナゾル、カオリナイト、タルク、マイカ、アルミナセメントを用いることができる。

好ましくはシリカ、コロイダルシリカ、ワラストナイト、ムライト、アルミナ、カオリナイト、ベントナイトを組み合わせで製造する。

[0021] 本発明の接着剤に含まれる成分の平均粒径は、原料に由来する。例えば、溶融シリカ、アルミナ、ムライト、炭酸カルシウム等は、 $10\mu m$ 未満（例えば $0.1\sim 8\mu m$ ）であり、ワラストナイト等は、 $30\mu m$ 超（例えば $33\sim 58\mu m$ ）である。

[0022] 接着剤の粘度は、固形分濃度、粒径、有機バインダーの量等により影響を受けるが、通常 $1,000\sim 50,000cP$ である。

[0023] 上記の接着剤を用いて、無機繊維からなる2以上の成形体を接着させることができる。成形体はペーパー、ブロック、ボード、マット、フェルト等どのような形状でもよい。接着後、接着剤を乾燥させることにより接着を強固にできる。このようにして接着した成形体は、高温で使用しても、接着が保持される。

[0024] 本発明の接着剤は、無機繊維、特に生体溶解性無機繊維を含む成形体を接着するのに適している。具体的には、以下の組成の無機繊維を含む成形体を接着するのに適している。

SiO_2 と Al_2O_3 と ZrO_2 と TiO_2 との合計 $50\sim 82$ 重量%

CaO と MgO との合計 $18\sim 50$ 重量%

[0025] また、以下の組成の無機繊維を含む成形体を接着するのに適している。

SiO_2 $50\sim 82$ 重量%

CaO と MgO との合計 $10\sim 43$ 重量%

[0026] 生体溶解性繊維は、 MgO を多く含む Mg シリケート繊維と、 CaO を多く含む Ca シリケート繊維に大別できる。 Mg シリケート繊維として以下の組成を例示できる。

SiO_2 $66\sim 82$ 重量%

CaO $1\sim 9$ 重量%

MgO 10～30重量%

Al₂O₃ 3重量%以下

他の酸化物 2重量%未満

[0027] Caシリケート繊維として以下の組成を例示できる。以下の組成の繊維は加熱後の生体溶解性、耐火性に優れる。このような繊維は従来の接着剤では溶解して接着が剥がれてしまうが、本発明の接着剤では剥がれない。即ち、本発明の接着剤は、このような繊維に特に効果的である。

SiO₂ 66～82重量% (例えば、68～82重量%、70～82重量%、70～80重量%、71～80重量%又は71.25～76重量%とできる)

CaO 10～34重量% (例えば、18～30重量%、20～27重量%又は21～26重量%とできる)

MgO 3重量%以下 (例えば、1重量%以下とできる)

Al₂O₃ 5重量%以下 (例えば3.5重量%以下又は3重量%以下とできる。また、0.1重量%以上、0.5重量%以上、1.1重量%以上又は2.0重量%以上とできる)

他の酸化物 2重量%未満

[0028] SiO₂が上記範囲であると耐熱性に優れる。CaOとMgOが上記範囲であると加熱前後の生体溶解性に優れる。Al₂O₃が上記範囲であると耐熱性に優れる。

[0029] また、SiO₂、CaO、MgO、Al₂O₃の合計を98重量%超又は99重量%超としてよい。

[0030] 上記の生体溶解性無機繊維は、他の成分として、アルカリ金属酸化物 (K₂O、Na₂O、Li₂O等)、Sc、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y又はこれらの混合物から選択されるそれぞれの酸化物、Fe₂O₃、ZrO₂、TiO₂、P₂O₅、B₂O₃、MnO、ZnO、SrO、BaO、Cr₂O₃等を1以上含んでもよく、含まなくてもよい。他の酸化物は、それぞれ、1.0重量%以下、0.

2重量%以下又は0.1重量%以下としてよい。アルカリ金属酸化物は各酸化物を各々1.0重量%以下、0.2重量%以下又は0.1重量%以下としてもよい。また、アルカリ金属酸化物の合計を1.0重量%以下、0.2重量%以下又は0.1重量%以下としてもよい。

[0031] 生体溶解性無機繊維は、例えば、40℃における生理食塩水溶解率が1%以上の無機繊維である。

生理食塩水溶解率は、例えば、次のようにして測定される。すなわち、まず、無機繊維を200メッシュ以下に粉碎して調製された試料1g及び生理食塩水150mLを三角フラスコ（容積300mL）に入れ、40℃のインキュベーターに設置する。次に、三角フラスコに、毎分120回転の水平振動を50時間継続して加える。その後、ろ過により得られた濾液に含有されている各元素の濃度（mg/L）をICP発光分析装置により測定する。そして、測定された各元素の濃度と、溶解前の無機繊維における各元素の含有量（質量%）と、に基づいて、生理食塩水溶解率（%）を算出する。すなわち、例えば、測定元素が、ケイ素（Si）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）及びアルミニウム（Al）である場合には、次の式により、生理食塩水溶解率C（%）を算出する； $C(\%) = [\text{ろ液量}(L) \times (a_1 + a_2 + a_3 + a_4) \times 100] / [\text{溶解前の無機繊維の質量}(mg) \times (b_1 + b_2 + b_3 + b_4) / 100]$ 。この式において、 a_1 、 a_2 、 a_3 及び a_4 は、それぞれ測定されたケイ素、マグネシウム、カルシウム及びアルミニウムの濃度（mg/L）であり、 b_1 、 b_2 、 b_3 及び b_4 は、それぞれ溶解前の無機繊維におけるケイ素、マグネシウム、カルシウム及びアルミニウムの含有量（質量%）である。

[0032] 成形体は、無機繊維の他、有機バインダー、無機バインダー、無機化合物等を含むことができる。これらは、本発明の効果を損なわない限り、通常使用されているものを使用できるが、有機バインダーとして、澱粉、アクリルエマルジョン、パルプ、紙力増強剤、有機繊維、凝集剤等が、無機バインダーとして、コロイダルシリカ、アルミナゾル、粘土鉱物、アルミニウム塩、

等が例示できる。

[0033] 本発明の接着剤は、塗布した成形体同士を接着することである程度の接着性を発現することができるが、乾燥又は焼成することで接着剤が硬化して、より強固な接着ができる。

本発明の接着剤は、成形体と組み合わせて（キットとして）提供できる。

実施例

[0034] 実施例 1

[接着剤の製造]

熔融シリカ 24 重量%、コロイダルシリカ（無機バインダー） 21 重量%、CMC（有機バインダー）（サンローズ、日本製紙ケミカル社製） 1.7 重量%、水（溶媒） 53 重量%、防腐剤（デルトップ、日本エンバイロケミカルズ社製） 0.3 重量%（配合 1）を混合して、接着剤を製造した。

得られた接着剤に含有される無機成分の組成は、 SiO_2 98 重量%、Na 1.1 重量%、その他 0.9 重量%であった。接着剤に含有される無機成分は、接着剤を乾燥、焼成し、溶媒及び有機バインダーを除去した成分である。得られた無機成分は、蛍光 X 線分析により測定して組成を求めた。粘度を B 型粘度計で測定したところ約 30~40 Pa·S であった。

[0035] [接着部の評価]

生体溶解性繊維（ SiO_2 含有量が 73 質量%、CaO 含有量が 25 質量%、MgO 含有量が 0.3 質量%、 Al_2O_3 含有量が 2 質量%）からなる縦 7200 mm、横 600 mm、厚み 25 mm のブランケットを製造した。

このブランケットから長さ 150 mm × 横 50 mm × 厚さ 25 mm に切り出し、接着試験用サンプルを 2 つ用意した。2 つのサンプルのそれぞれ横 50 mm × 厚さ 25 mm の面に接着剤を満遍なく塗布し、塗布した 2 つの面を接着した。その後、105℃で 8 時間乾燥した後、1200℃で 24 時間加熱して接着部を目視で観察した。接着部の破壊試験としては、引張試験又は 3 点曲げ試験を実施した。

[0036] 接着剤が塗布できないサンプルは塗り性を×、滑らかに塗布できるサンプ

ルは◎とした。

乾燥後（加熱前）にすでに接着していないサンプルは×、乾燥後の破壊試験においてサンプルが破壊せずに接着剤の界面で剥離するサンプルは○、乾燥後の破壊試験においてサンプルが破壊するサンプルは◎とした。

加熱後にすでに接着していないサンプルは×、加熱後の破壊試験においてサンプルが破壊せずに接着剤の界面で剥離するサンプルは○、加熱後の破壊試験においてサンプルが破壊するサンプルは◎とした。

破壊試験において、◎のサンプルは、サンプルが破壊することから、○のサンプルよりも接着強度が優れているといえる。ただし、○のサンプルが実用上に使用できないことではない。

評価結果を表 1 に示す。

[0037] 実施例 2～4 5、比較例 1～5

[接着剤の製造と評価]

実施例 1 と同様にして、表 1～5 に示す配合で接着剤を製造し、評価した。評価結果を表 1～5 に示す。

[0038]

[表1]

	比較例1 FF接着剤	実施例1 配合1	実施例2 配合2	実施例3 配合3	実施例4 配合4	実施例5 配合5	実施例6 配合6	実施例7 配合7	比較例2 配合8	実施例8 配合9	実施例9 配合10	実施例10 配合11	実施例11 配合12
溶媒	-	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53
防曇剤	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
有機バインダ	-	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
溶解シリカ	-	24	22.5	21	17	15	9	3	0	21.9	19.7	11.1	2.6
無機化合物	-	0	1.5	3	7	9	15	21	24	-	-	-	-
ムライト	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21	4.3	12.9	21.4
無機バインダ	-	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
固形分濃度	60	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
塗り性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
乾燥後の接着	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼成後の接着	x	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	◎	◎	◎	◎
組成	14.0	100.0	95.0	90.1	76.9	70.3	50.5	30.7	20.8	95.0	90.1	70.3	50.5
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al2O3	86.0	0.0	5.0	9.9	23.1	29.7	49.5	69.3	79.2	5.0	9.9	29.7	49.5

[表2]

		実施例12 配合13	実施例13 配合14	実施例14 配合15	実施例15 配合16	実施例16 配合17	比較例3 配合18	比較例4 配合19	比較例5 配合20	実施例17 配合21
溶媒	水	61.5	61.5	61.5	61.5	61.5	61.5	61.5	60.8	61.5
防腐剤		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
有機バインダ	CMC	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
無機化合物	溶融シリカ	2.5	11.6	15.2	22.4	12.7	6.1	2.5	0.0	3.3
	ワラストナイト	25.3	10.9	7.2	3.6	8.7	10.9	9.0	10.7	18.1
	アルミナ	0.0	5.4	5.4	1.8	6.5	10.9	16.3	17.9	6.5
無機バインダ	コロイダルシリカ	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.2	8.3
固形分濃度		32	32	32	32	32	32	32	33	32
塗り性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
乾燥後の接着		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼成後の接着		◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x	◎
組成	SiO2	58.3	64.2	70.2	88.1	64.2	46.4	31.5	25.2	48.7
	CaO	41.7	17.9	11.9	6.0	14.3	17.9	14.9	17.3	29.8
	Al2O3	0.0	17.9	17.9	6.0	21.5	35.8	53.6	57.5	21.5

[表3]

		実施例18 配合22	実施例19 配合23	実施例20 配合24	実施例21 配合25	実施例22 配合26	実施例23 配合27	実施例24 配合28	実施例25 配合29	実施例26 配合30
溶媒	水	53.2	55.2	59.9	60.6	62.7	61.8	65.2	60.0	66.0
防腐剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
有機バインダ	CMC	1.7	1.8	1.9	2.0	2.0	2.0	2.1	1.9	2.1
無機化合物	溶融シリカ	2.2	2.3	2.5	2.5	2.6	0.0	9.9	6.8	1.3
	炭酸Ca	35.4	28.3	18.2	14.9	9.5	11.7	3.7	9.1	10.0
	アルミナ	0.0	4.7	9.1	11.5	14.3	15.8	9.9	13.7	11.3
無機バインダ	コロイダルシリカ	7.2	7.5	8.1	8.2	8.5	8.4	8.8	8.1	8.9
固形分濃度		41.4	39.3	34.1	33.4	31.0	32.0	28.3	34.0	27.4
塗り性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
乾燥後の接着		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼成後の接着		○	○	○	○	○	○	◎	○	○
組成	SiO2	20.1	19.7	21.5	21.0	21.4	10.4	51.7	33.9	19.6
	CaO	79.9	59.9	38.8	30.7	19.3	23.8	7.5	16.2	24.3
	Al2O3	0.0	20.4	39.7	48.3	59.3	65.8	40.8	49.9	56.1

[表4]

		実施例27 配合51	実施例28 配合52	実施例29 配合53	実施例30 配合54	実施例31 配合55	実施例32 配合56	実施例33 配合57	実施例34 配合58	実施例35 配合59	実施例36 配合60	実施例37 配合61
溶媒	水	57.3	57.3	57.3	58.2	56.6	56.6	60.5	54.0	55.0	59.3	65.2
防腐剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
有機バインダ	CMC	1.8	1.8	1.8	1.9	1.8	1.8	2.0	1.7	1.8	1.9	2.1
無機化合物	溶融シリカ	15.2	7.6	0.0	6.6	4.8	7.8	0.0	5.9	6.3	5.6	0.0
	炭酸Ca	-	-	-	22.9	-	20.7	-	22.5	17.7	11.3	4.9
	ワラストナイト	14.1	21.7	29.3	-	21.5	-	19.5	-	-	-	-
無機バインダ	アルミナ	3.5	3.5	3.5	2.2	7.2	5.0	9.5	8.2	11.5	13.5	18.6
	コロイダルシリカ	7.7	7.7	7.7	7.9	7.7	7.7	8.2	7.3	7.4	8.0	8.8
固形分濃度		37	37	37	35.9	38	37.7	33	40.6	39.5	34.7	28.3
塗り性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
乾燥後の接着		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼成後の接着		◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
組成	SiO2	70.0	59.2	48.4	40.2	49.9	40.1	38.8	29.8	29.7	29.7	11.2
	CaO	20.1	30.9	41.7	49.9	30.0	40.0	31.0	40.2	30.2	20.3	10.2
	Al2O3	9.9	9.9	9.9	9.9	20.1	20.0	30.2	30.0	40.1	50.0	78.6

[表5]

		実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
		配合62	配合63	配合64	配合65	配合66	配合67	配合68	配合69
溶媒	水	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8
防腐剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
有機バインダ	CMC	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
無機化合物	シリカ	26.3	24.93	23.545	22.16	19.39	13.85	6.925	2.77
	ワラストナイト	1.4	2.8	4.155	5.54	8.31	13.85	20.775	24.93
無機バインダ	コロイダルシリカ	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
固形分濃度		32.2	32.2	32.2	32.2	32.2	32.2	32.2	32.2
塗り性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
乾燥後の接着		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼成後の接着		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
組成	SiO ₂	97.7	95.4	93.1	90.8	86.2	77.0	65.5	58.6
	CaO	2.3	4.6	6.9	9.2	13.8	23.0	34.5	41.4
	Al ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

産業上の利用可能性

[0039] 本発明の接着剤は、無機繊維からなる成形体を接着するのに用いることができる。

上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

請求の範囲

[請求項1]

図1に示す、 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO の状態図において、以下の点A、点8、点18、点19、点20で囲まれる範囲Iを除いた範囲内の SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 を含み、ただしゼオライトを含まない無機繊維用接着剤。

点A	: SiO_2 (0%)	Al_2O_3 (100%)	CaO (0%)
点8	: SiO_2 (20.8%)	Al_2O_3 (79.2%)	CaO (0%)
点18	: SiO_2 (46.3%)	Al_2O_3 (35.8%)	CaO (17.9%)
点19	: SiO_2 (31.5%)	Al_2O_3 (53.6%)	CaO (14.9%)
点20	: SiO_2 (25.2%)	Al_2O_3 (57.5%)	CaO (17.3%)

[請求項2]

図1に示す、 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO の状態図において、以下の点1、点7、点28、点17、点14、点13で囲まれる範囲II内の SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 を含む請求項1記載の無機繊維用接着剤。

点1	: SiO_2 (100%)	Al_2O_3 (0%)	CaO (0%)
点7	: SiO_2 (30.7%)	Al_2O_3 (69.3%)	CaO (0%)
点28	: SiO_2 (51.7%)	Al_2O_3 (40.8%)	CaO (7.5%)
点17	: SiO_2 (64.2%)	Al_2O_3 (21.5%)	CaO (14.3%)
点14	: SiO_2 (64.2%)	Al_2O_3 (17.9%)	CaO

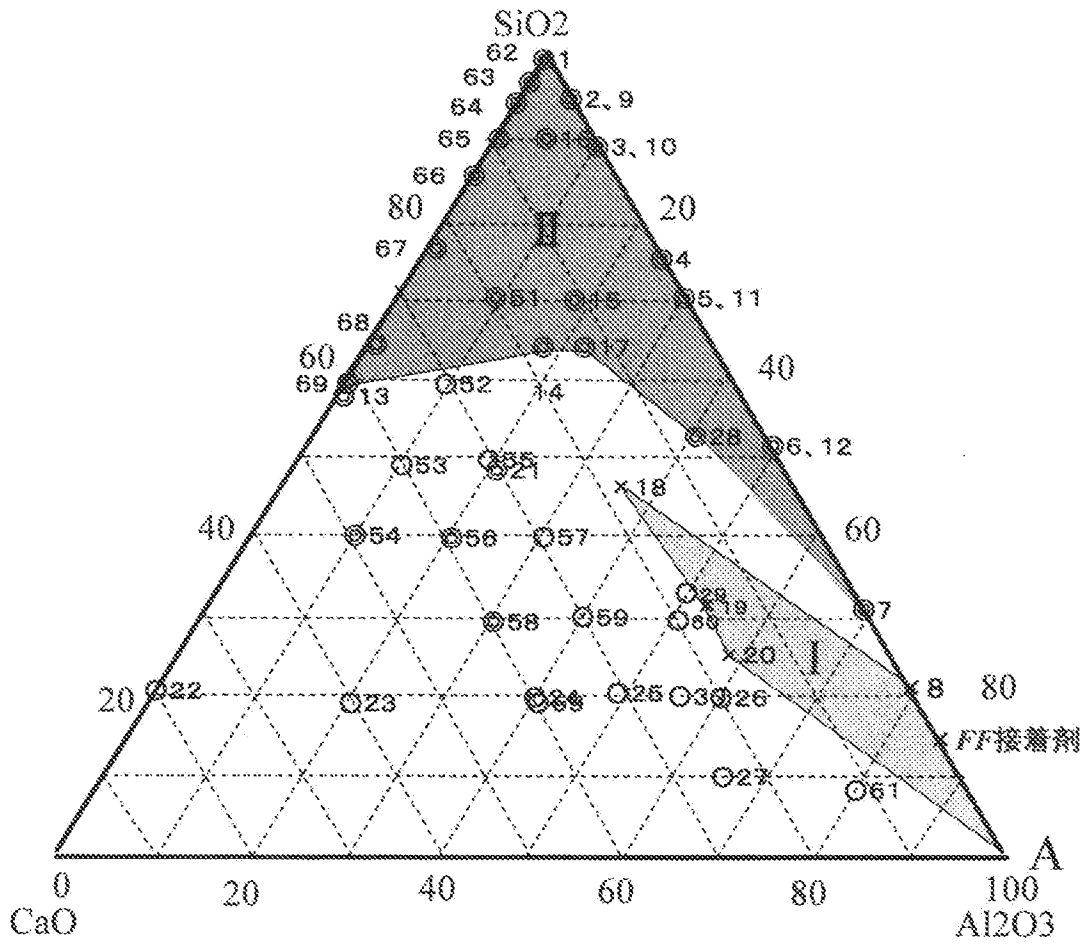
(17.9%)

点13: SiO₂ (58.3%) Al₂O₃ (0%) CaO
(41.7%)

- [請求項3] 有機バインダーが、接着剤中に0.5～10重量%含有される請求項1又は2記載の無機繊維用接着剤。
- [請求項4] コロイダルシリカが、接着剤中に0～98重量%含有される請求項1～3のいずれか記載の無機繊維用接着剤。
- [請求項5] 前記接着剤が溶媒を含み、
下記式で表わされる、接着剤中に含有される固形分比率が、5～85重量%である請求項1～4のいずれか記載の無機繊維用接着剤。
固形分比率 = 溶媒を除去した接着剤重量 (乾燥後重量) × 100 / 接着剤重量 (乾燥前重量)
- [請求項6] 生体溶解性無機繊維を含む成形体を接着するための請求項1～5のいずれか記載の無機繊維用接着剤。
- [請求項7] 以下の組成の無機繊維を含む成形体を接着するための請求項1～5のいずれか記載の無機繊維用接着剤。
SiO₂とAl₂O₃とZrO₂とTiO₂との合計 50～82重量%
CaOとMgOとの合計 18～50重量%
- [請求項8] 以下の組成の無機繊維を含む成形体を接着するための請求項1～5のいずれか記載の無機繊維用接着剤。
SiO₂ 50～82重量%
CaOとMgOとの合計 10～43重量%
- [請求項9] 無機繊維を含む成形体と、請求項1～8のいずれか記載の無機繊維用接着剤からなるキット。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか記載の無機繊維用接着剤が乾燥又は加熱されて硬化した硬化接着剤。
- [請求項11] 無機繊維を含む成形体が、請求項1～8のいずれか記載の無機繊維

用接着剤又は請求項 10 記載の硬化接着剤で接着された接着成形体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J1/00(2006.01) i, C09J11/04(2006.01) i, C09J201/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00, C09J11/04, C09J201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-273625 A (Nichias Corp.), 13 October 1998 (13.10.1998), claims (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2012 (05.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C09J1/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C09J1/00, C09J11/04, C09J201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-273625 A（ニチアス株式会社）1998.10.13, 【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05.04.2012	国際調査報告の発送日 17.04.2012		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 福山 則明	4Z	4870
	電話番号 03-3581-1101 内線 3480		