

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3961564号

(P3961564)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年5月25日(2007.5.25)

(51) Int.Cl.

C03C 13/06 (2006.01)

F I

C03C 13/06

請求項の数 1 (全 12 頁)

|               |                       |           |                                                         |
|---------------|-----------------------|-----------|---------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願平8-504776           | (73) 特許権者 | ザ・モーガン・クルーシブル・カンパニー・ピーエルシー                              |
| (86) (22) 出願日 | 平成7年6月30日(1995.6.30)  |           | イギリス国、パークシャー・エスエル4・1イービー、ウインザー、マデイラ・ウォーク、モーガン・ハウス(番地なし) |
| (65) 公表番号     | 特表平10-504272          | (74) 代理人  | 弁理士 曾我 道照                                               |
| (43) 公表日      | 平成10年4月28日(1998.4.28) | (74) 代理人  | 弁理士 小林 慶男                                               |
| (86) 国際出願番号   | PCT/GB1995/001526     | (74) 代理人  | 弁理士 池谷 豊                                                |
| (87) 国際公開番号   | W01996/002478         | (74) 代理人  | 弁理士 古川 秀利                                               |
| (87) 国際公開日    | 平成8年2月1日(1996.2.1)    |           |                                                         |
| 審査請求日         | 平成14年4月10日(2002.4.10) |           |                                                         |
| (31) 優先権主張番号  | 9414154.6             |           |                                                         |
| (32) 優先日      | 平成6年7月13日(1994.7.13)  |           |                                                         |
| (33) 優先権主張国   | 英国(GB)                |           |                                                         |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐火性繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

CaO 12.9 ~ 31.9 モル%

SrO 2.6 ~ 15.5 モル%

SiO<sub>2</sub> 63.2 ~ 71.3 モル%ZrO<sub>2</sub> 0 ~ 5.4 モル%

を有し、すべての偶発的な不純物が全体で2モル%未満であり、且つSiO<sub>2</sub>過剰量(上記成分がシリケートとして結晶化した後に残ると計算されるSiO<sub>2</sub>量として定義される)が26モル%を超えることを特徴とする、耐火性繊維。

【発明の詳細な説明】

本発明は、生理食塩水に溶解し、非金属製で、非晶質で、無機酸化物の耐火性の繊維材料に関するものである。とくに本発明は、その主要成分としてシリカを有するガラス繊維に関するものである。

無機繊維材料はよく知られており、多くの用途(例えばかさのあるマットまたはブランケットの形状の断熱材または防音材として、真空成形された造形品として、真空成形されたボードおよび紙として、さらにロープ、ヤーン、織物として; 建築材料のための強化繊維として; 車輛のためのブレーキブロックの構成体として)に幅広く用いられている。これらの用途のほとんどにおいて、無機繊維が使用されるときの特性は、耐熱性や、しばしばアグレッシブな化学環境に対する耐性が要求される。

無機質繊維は、ガラス状または結晶であることができる。アスベストは、呼吸器疾患に強

く関係する無機質繊維のうちの一つである。

幾つかのアスベストを疾患に関連付ける、原因となる機構が何であるかは、未だに明らかにされていないが、何人かの研究者は、この機構は、機械的なものおよびサイズに關係すると考えている。臨界サイズのアスベストは、身体の細胞を貫通することができ、そして長く繰り返された細胞の損傷により、健康に悪い影響を及ぼす。この機構が真実かそうでないかにかかわらず、関係当局は、呼吸して吸い込まれる部分を有するすべての無機繊維製品を“危険物”として分類する意向を示した（このような分類を支持するための証拠があるかどうかにかかわらず）。不幸なことに、無機繊維が使用される多くの用途の場合、現実的な代用品がない。

従って、できる限り危険性がなく（もしあるなら）、またその安全性と考える客観的な理由がある、無機繊維が求められている。

10

ある研究によれば、もし生理学的流体に十分に可溶であり、その人間の身体における滞留時間も短い無機繊維が製造されるならば、損傷は起こらないか、少なくとも最小化されることが提案されている。アスベストに關係する疾患の危険性は、曝露の時間に非常に依存すると思われるので、この考えは合理的であろう。アスベストは、極端に不溶性である。細胞間の流体は、事実上生理食塩水であるので、生理食塩水溶液における繊維の溶解度の重要性が、長い間認識されてきた。もし繊維が生理食塩水溶液に溶解するならば、溶解された成分が毒性ではない場合、繊維は、溶解しない繊維よりも安全であるに違いない。繊維が身体中に滞留する時間が短いほど、損傷を少なくすることができる。

## H. Föster

20

は、“生理学的溶液における無機繊維の挙動”（1982 WHO IARC 会議議事録、コペンハーゲン、2巻、27～55頁、1988年）において、商業的に生産されている無機繊維の生理食塩水溶液における挙動を討論した。幅広く異なる溶解度の繊維が討論された。

国際特許出願 W O 8 7 / 0 5 0 0 7 号明細書には、マグネシア、シリカ、カルシヤおよび 10 重量%未満のアルミナを含む繊維が、生理食塩水溶液に溶解すると開示されている。開示された繊維の溶解度は、生理食塩水溶液に 5 時間さらした後、該溶液に存在するケイ素（繊維のシリカ含有材料から抽出された）の 100 万個あたりの割合として表現された。実施例において明らかにされた最も高い値は、67 ppm のケイ素レベルを有していた。

30

## Föster

の論文に開示された、同じ測定方法としたときの最も高い値は、約 1 ppm であった。逆に言えば、国際特許出願に明らかにされた最高値を、

## Föster

の論文と同じ測定に転換して算出した場合、901, 500 mg Si / kg 繊維の抽出率、すなわち

## Föster

が試験した繊維よりも約 69 倍も高い抽出率となるであろう。また、

## Föster

の試験において最高の抽出率をもっていた繊維は、高いアルカリ含有率を有するガラス繊維であり、そしてこれは低い融点をもつであろう。このことは、試験溶液および実験の持続時間の相違のような因子を考慮に入れたとしても、納得のいく良好な能力である。

40

国際特許出願 W O 8 9 / 1 2 0 3 2 号明細書には、生理食塩水溶液に可溶の別の繊維が開示されており、このような繊維に存在することのできる幾つかの成分を討論している。この成分は例えば  $ZrO_2$  であり、この出願は、 $ZrO_2$  0.06 - 10 重量% ;  $SiO_2$  35 - 70 重量% ;  $MgO$  を 0 - 50 重量% ;  $CaO$  を 0 - 64.5 重量% の組成の繊維を用いるプロセスをクレームしている（数ある中で）。しかしながら、この特許はジルコニア含有材料をかなり制限した範囲で開示している。

欧州特許出願第 0 3 9 9 3 2 0 号明細書には、高い生理学的な溶解度を有するガラス繊維が開示されている。

50

さらに生理食塩水への溶解度による繊維の選択を開示している特許明細書は、欧州特許第0412878号および同第0459897号、仏国特許第2662687号および同第2662688号、PCT WO 86/04807号、同WO 90/02713号、同WO 92/09536号、同WO 93/22251号および米国特許第5250488号である。

これらの様々な従来技術に開示された繊維の耐火性は、顕著に異なる。開示されたすべての繊維のうちの最高使用可能温度は（耐火性絶縁体として用いられたとき）、815（1500°F）以下である。

生理食塩水に可溶である市販されている繊維の中で、815を超える温度で使用可能なものは、SUPERWOOL（商品名）であり、この繊維はザ・モーガン・クルーシブル・カンパニー・ピーエルシー（The Morgan Crucible Company plc）で製造されており、1050の最高使用可能温度を有し、且つSiO<sub>2</sub>65重量%；CaO29重量%；MgO5重量%；Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1重量%の組成を有する。同様の繊維は、INSULFRAX（商品名）であり、この繊維はカルボランダム・カンパニー（Carborundum Company）で製造され、1000（1832°F）の連続使用制限を有し、且つ1260（2300°F）で熔融する。これは、SiO<sub>2</sub>65重量%；CaO31.1重量%；MgO3.2重量%；Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.3重量%およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.3重量%の組成を有する。

出願人の先の国際特許出願WO 93/15028号は、1000を超える温度で使用可能なCaO、MgOおよびSiO<sub>2</sub>、必要に応じてZrO<sub>2</sub>を含む生理食塩水に可溶である繊維を開示したが、これよりも高い温度で繊維が使用できるかどうかの指摘はない。

予想される上記の方法の討論によれば、国際特許出願WO 93/15028号は、成分の一つとして酸化ストロンチウムを含む幾つかの組成物を記載しているが、これらの組成物の繊維は調製されなかった。

出願人は、高温での繊維の損失が、繊維の失透（devitrification）により主に生じることを認識した；もし失透に対して十分であるシリカが残っていないならば、繊維は3.5%を超える収縮率を有するために不可であろう。したがって出願人は、どんな材料が失透を起こすのかを検討し、その中で先の国際特許出願PCT/GB 94/00053号は、CaO、SiO<sub>2</sub>およびMgO、必要に応じてZrO<sub>2</sub>、必要に応じて0.75モル%未満のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を有する耐火性繊維を開示し、SiO<sub>2</sub>過剰量は（上記の成分がシリケートとして結晶化した後の残存量として計算されるSiO<sub>2</sub>の量として定義される）21.8モル%を超えるものである。

SiO<sub>2</sub>過剰量の重要性の物理的根拠は、シリケート材料として他の成分の結晶化のときに、どのくらいシリカが残ってガラス相に維持されるかを示すからであろう。また、失透を形成するシリケート材料は、1260で液体または流体となり、これにより収縮がもたらされる。

出願人は、酸化ストロンチウム、酸化カルシウムおよびシリカを含む幾つかの組成物が、1260までの温度で利用可能である繊維を形成することができるが、他のストロンチウム含有組成物は、このような利用可能な繊維を形成しないことを見いだした。とくに出願人は、先の出願であるPCT/GB 94/00053号のCaO/MgO/(ZrO<sub>2</sub>)/SiO<sub>2</sub>繊維において、SrOをMgOに一部変更すると良好な結果を与えないが、MgOをSrOに代えると利用可能な繊維を与える傾向にあることを見いだした。

したがって本発明は、耐火性繊維を提供するものであり、該繊維の減圧注型プレフォーム（vacuum cast preform）は、24時間、1260にさらされたときに3.5%以下の収縮率を有するものであり、また該繊維は、CaO、SiO<sub>2</sub>、SrO、必要に応じてZrO<sub>2</sub>を含み、すべての偶発的な不純物は全体で2モル%未満であり、SiO<sub>2</sub>過剰量（上記の成分がシリケートとして結晶化した後に残るものとして計算されたSiO<sub>2</sub>の量として定義される）は26モル%を超えるものである。

存在の可能性があるアルカリ金属のようなフラックス成分や他の偶発的な不純物（例えば酸化鉄）の量は、低く抑制するべきである。

試験された組成から、繊維は：

10

20

30

40

50

CaO 33.8モル%未満

SiO<sub>2</sub> 62.1モル%超

を有するものが好ましく、さらに好ましくは：

CaO 12.9～31.9モル%

SrO 2.6～15.5モル%

SiO<sub>2</sub> 63.2～71.3モル%

ZrO<sub>2</sub> 0～5.4モル%

を含むのがよい。

出願人は、これらの生理食塩水への溶解性および耐火性について、繊維の組成の範囲を研究した。繊維は、従来方法において、熔融流から熔融成分をブローすることにより形成したが、本発明はブロー繊維に限定されるものではなく、また紡糸または他の任意の手段により形成された繊維も包含するものである。

10

表1および表2は、これらの試験結果を示している。表1はCaO-SrO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>システム、CaO-SrO-SiO<sub>2</sub>システムおよび幾つかの比較例（繊維として製造されなかった）に分けられている。表1は、各繊維毎に800、1000、1200および1260での線収縮率（すべてのサンプルがそれぞれの温度ですべて測定されたわけではない）；組成のモル%（成分CaO、MgO、SrO、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>およびSiO<sub>2</sub>をベースにしている）；SiO<sub>2</sub>過剰量（この数値の算定は以下に示される）およびCaO-SrO-SiO<sub>2</sub>繊維および比較例のために計算されたCaSiO<sub>3</sub>:SrSiO<sub>3</sub>比を示している。1260で3.5%以下の満足な収縮率を有するサンプルには、組成物を太字で示した。この収縮率の臨界値を満たさない組成物は標準字で示した。

20

表2は、下記の方法により測定された、生理食塩水溶液における繊維の選択された成分の溶解度（ppm）を、CaO-SrO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>システムおよびCaO-SrO-SiO<sub>2</sub>システム毎に示すものであり、溶解度の合計を示している。この表は、比較を容易にするために表1と同じように整列している。

3種のストロンチウム含有システムを試験した。これらは：

CaO-MgO-SrO-SiO<sub>2</sub>

CaO-SrO-SiO<sub>2</sub>

CaO-SrO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

30

である。

CaO-MgO-SrO-SiO<sub>2</sub>システムにおいて、非常に貧弱な結果が見いだせた-MgOおよびSrOは明らかに調和しない-したがって本発明は、上記のように2モル%の総量の範囲内に維持しなければならない偶発的な不純物としてMgOを扱う。出願人は、MgOの最大レベルが1%という低い量であること、好ましくはMgO含量はできるだけ低く抑制することがよいと考える合理的な理由を有する。したがって、ある程度SrOはPCT/GB94/00053号の繊維においてMgOの置換体として扱うことができる。

CaO-SrO-SiO<sub>2</sub>およびCaO-SrO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>システムは、個別に以下で討論する。

40

(1) CaO-SrO-SiO<sub>2</sub>

これは、CaSiO<sub>3</sub>、SrSiO<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>が結晶化するという単純なシステムである。したがって、すべてのCaOはCaSiO<sub>3</sub>として形成し、すべてのSrOはSrSiO<sub>3</sub>として形成する。続いて得られる過剰のSiO<sub>2</sub>が計算される。しかしながら、CaSiO<sub>3</sub>およびSrSiO<sub>3</sub>は、両者間で完全な固溶体を形成し、融点はSrSiO<sub>3</sub>の場合1580でありCaSiO<sub>3</sub>の場合は1540であり、最低融点は両者間にある。CaSiO<sub>3</sub>およびSrSiO<sub>3</sub>の顕著な量を含む組成物は、高いCaSiO<sub>3</sub>および低いSrSiO<sub>3</sub>含量を有するものか、あるいは高いSrSiO<sub>3</sub>および低いCaSiO<sub>3</sub>含量を有するものよりも低い融点を有すると考慮するのは合理的である。表1は、2を超えるCaSiO<sub>3</sub>/SrSiO<sub>3</sub>比の繊維の場合（ライン“A”の下方にある繊維）、26モ

50

ル%を超えるシリカ過剰量が、利用可能な繊維（3.5%未満のプレフォーム収縮率を有し、太字で示されている）とそうでない繊維とを適切に分割していることを示している。 $\text{CaSiO}_3/\text{SrSiO}_3$ 比が2未満であるライン“A”の上部の繊維の場合、34モル%のシリカ過剰量が、利用可能な組成物とそうでない組成物とを分割するのに必要である。しかしながら、出願人は、さらに低いシリカ過剰量が再度優先してくる、低い下限値（おそらく $\text{CaSiO}_3/\text{SrSiO}_3$ 比が約0.5）が存在すると推測している。

(2)  $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$

これは $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{SiO}_2$ システムよりも複雑なシステムであり、少なくとも5つの成分が晶出する。これらは $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$ 、 $6\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{SrSiO}_3$ および $\text{SiO}_2$ である。

検討されたこれらの組成物の場合、すべての $\text{ZrO}_2$ は $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$ および $6\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$ として結晶化した（もし多くの $\text{ZrO}_2$ が存在するならば、 $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ もまた結晶化するであろう）。X線分析により示された相の相対量と適合させるために、 $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$ および $6\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$ 相の形成の熱力学はほとんど同じであり、またこれらの相間の $\text{ZrO}_2$ の分布は統計学的に処理することができるという仮定がなされる。次にこれらの相の相対比は、最初の組成物の $\text{CaO}$ および $\text{SrO}$ の比により決定される。これらの相において $\text{ZrO}_2$ について $2\text{CaO}$ 、また $\text{ZrO}_2$ について $6\text{SrO}$ がそれぞれ存在し、すなわち $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$ および $6\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$ の等量を形成するために、 $\text{CaO}$ に対して $\text{SrO}$ が3倍以上必要であるという事実によりさらに複雑化する。したがって、どのようにして $\text{ZrO}_2$ が $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$ および $6\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$ 間で分割されるのかを計算するために、出願人は $\text{CaO}/\text{SrO}$ の比を計算し、3倍した。なぜならば、 $\text{CaO}$ は、 $\text{SrO}$ が $6\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$ を形成するよりも、 $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$ を形成するために3倍以上必要であるためである。 $\text{ZrO}_2$ 含量は、形成される $6\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$ の量を得るために、この数値により分割される。残りの $\text{ZrO}_2$ は $2\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$ を形成する（もちろん、もし $\text{CaO}$ または $\text{SrO}$ を使い尽くすのに十分な $\text{ZrO}_2$ があれば、この計算は変更しなければならない）。すべての残りの $\text{CaO}$ は、 $\text{CaSiO}_3$ を形成し、すべての残りの $\text{SrO}$ は、 $\text{SrSiO}_3$ を形成する。残りの過剰の $\text{SiO}_2$ が続いて計算される。

これらのすべての $\text{SrO}$ 含有組成物の場合、境界領域の周辺で必然的な食い違いが存在する。0.1~0.2%のみの組成のわずかな変更は、境界での不合格および合格の相違を起こすのに充分である。これらのシステムにおいて、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{SiO}_2$ のX線蛍光分析（XRF）による分析では顕著な相違が生じた。これは互いのXRFスペクトル干渉により、これらのシステムにおいて正確な定量XRFプログラムを実施するのが困難である。このことは、報告した組成物の厳密性が、通常のXRFサンプルに予期されるものよりも低いことを意味している。

これらの要因は、なぜ $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ システムにおける2つの組成物（F29およびF16）が、その過剰 $\text{SiO}_2$ の値が有用な繊維と考えられるものとしてこれらを指摘したときに不合格を示すのかを説明することができる。

表1の表題である“比較組成物”において、2つのタイプの材料が示されている。“SCS”の付されたものは、耐火性ガラス形成組成物として利用できるWO/93/15028に記載された組成物である。繊維は形成されず、また数値から分かるように過剰 $\text{SiO}_2$ の場合、本発明の範囲内ではない。“BS”の付された組成物は、 $\text{MgO}$ および $\text{SrO}$ の顕著な量を含む繊維であり、そこから分かるようにこれらの材料は収縮率が満足なものではない。シリカ過剰量は、これらの組成物については計算されなかった。

出願人は、無機酸化物耐火繊維に生じ得る様々な偶発的な不純物（例えばアルカリオキシサイドおよび酸化鉄）について検討し、許容できる不純物レベルは、繊維の主構成成分の割合に応じて変化することを見いだした。例えば高レベルの $\text{ZrO}_2$ を含む繊維は、低レベルの $\text{ZrO}_2$ の繊維よりも $\text{Na}_2\text{O}$ または $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を高いレベルで許容できる。したがって出願人は、偶発的な不純物の最大2モル%の許容範囲を提案するが、この許容される最大レ

10

20

30

40

50

ベルは、上記のように変化可能である。

以下に、収縮率および溶解度を測定するために使用された方法を詳細に記載する。

収縮率は、提案された ISO スタンドアード ISO / TC 33 / SC 2 / N 220 (英国スタンダード BS 1920、パート 6、1986 と同等) により測定された (小さいサンプルのサイズを考慮して、多少変更された)。要約すると、この方法は、0.2% 澱粉溶液の 500 ml 中の繊維 75 g を用い、120 × 65 mm の成形型中に入れ、減圧注型プレフォームを製造することを包含する。白金のピン (およそ 0.1 ~ 0.3 mm の直径) を、100 × 45 mm として、4 端に離しておいた。最も長い長さ (L1 および L2) および対角線 (L3 および L4) を、移動顕微鏡を用いて、± 5 μm の精度に測定した。サンプルを炉の中にいれ、400 / 時で試験温度よりも 50 低い温度まで上昇させ、試験温度までの残りの 50 を 120 / 時で上昇させ、24 時間放置した。収縮値は、4 つの測定値の平均として表した。

10

なお、これは繊維の収縮率を測定する標準的な方法であるが、プレフォームの最終密度が注型条件に依存して変化するため、固有に変化し得ることに注意するべきである。さらに、繊維のブランケットは、同様の繊維で製造されたプレフォームよりも高い収縮率を通常有することに注意するべきである。したがって、本明細書において言及された 3.5% という数値は、最終ブランケットによればこれよりも高い値であると解釈することもできる。

溶解度は次の方法により測定された。

繊維は、まず、次の方法により切断された。繊維の 2.5 g (手により取り出される) を家庭用モウリネックス (Moulinex) (商品名) 食品用ブレンダーにおいて、20 秒間、250 cm<sup>3</sup> の蒸留水とともに液状にした。次にこの懸濁液を、500 cm<sup>3</sup> 容のプラスチック製ピーカーに移し、静置した後、できるだけ多くの液体をデカントした後、110 でオープンにおいて乾燥することにより、残りの液体を取り除いた。

20

溶解度試験の装置は、振盪インキュベーターの水浴を含み、試験溶液は、次の組成を有する：

| 化合物                                                                              | 名             | グラム   |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------|
| NaCl                                                                             | 塩化ナトリウム       | 6.780 |
| NH <sub>4</sub> Cl                                                               | 塩化アンモニウム      | 0.540 |
| NaHCO <sub>3</sub>                                                               | 炭酸水素ナトリウム     | 2.270 |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O                              | リン酸水素二ナトリウム   | 0.170 |
| Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O | クエン酸ナトリウム二水和物 | 0.060 |
| H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H                                | グリシン          | 0.450 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                   | 硫酸 比重 1.84    | 0.050 |

30

上記の材料を、蒸留水で 1 リットルに希釈し、生理食塩水溶液を形成させた。

切断された繊維を 0.500 g ± 0.0003 g に重量測定し、プラスチック製の遠心チューブに入れ、上記の生理食塩水溶液 25 cm<sup>3</sup> を加えた。繊維および生理食塩水溶液をよく振盪し、身体温度 (37 ± 1) に維持された振盪インキュベーターの水浴中に入れた。振盪の速度は、20 サイクル / 分にセットした。

40

所望期間 (通常 5 時間または 24 時間) の後、遠心チューブを取り出し、約 5 分間、およそ 4500 rpm で遠心分離した。上澄みの液体を、続いてシリンジおよび皮下注射器を用いて取り出した。次に、注射針をシリンジから取り除き、シリンジから空気を排出し、液体をフィルター (0.45 μm セルロースニトレートメンブレンフィルター紙 [ワットマン・ラブセイルス・リミテッド (Whatman Labsales Limited) の WCN タイプ]) に通過させ、清浄なプラスチック製容器に入れた。続いて、液体をサーモ・ジャレル・アッシュ・スミス (Thermo Jarrell Ash Smith) - Hiefje II 機を用いた原子吸光により分析し

50

た。

操作条件は：

| 要素               | 波長<br>(nm) | バンド幅 | 電流<br>(MA) | フレイム  |
|------------------|------------|------|------------|-------|
| Al               | 309.3      | 1.0  | 8          | フュエル多 |
| SiO <sub>2</sub> | 251.6      | 0.3  | 12         | フュエル多 |
| CaO              | 422.7      | 1.0  | 7          | フュエル少 |
| MgO              | 285.2      | 1.0  | 3          | フュエル少 |
| SrO              | 460.7      | 0    | 12         | フュエル少 |

10

上記の要素を測定するために採用した手順および標準法を以下に示す。

SiO<sub>2</sub>は、250 ppmの濃度以下に希釈することなく測定することができる(1 ppm ≡ 1 mg/l)。この濃度を越えたときは、適当な希釈が定量的になされた。0.1%のKCl溶液(100 cm<sup>3</sup>中0.1 g)を、最終希釈液に添加し、イオンの干渉を防いだ。

(注)もしガラス容器を使用するならば、迅速な分析が必要である。

1000 ppmの純粋な燃焼したシリカの貯蔵溶液(99.999%) (白金るつぼ中、20分、1200℃でNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とともに熔融し(0.2500 g SiO<sub>2</sub> / 2 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>))、プラスチック製のメスフラスコ中、蒸留水で250 cm<sup>3</sup>まで、希塩酸(4モル)を用いて溶解した)から、以下のスタンダードを調製した：

| スタンダード (SiO <sub>2</sub> ppm) | 貯蔵溶液 (cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------------------|-------------------------|
| 10.0                          | 1.0                     |
| 20.0                          | 2.0                     |
| 30.0                          | 3.0                     |
| 50.0                          | 5.0                     |
| 100.0                         | 10.0                    |
| 250.0                         | 25.0                    |

20

30

100 cm<sup>3</sup>にする前に、各スタンダードに0.1% KClを加えた。

アルミニウムは、希釈することなく、直接サンプルから測定することができる。1.0、5.0および10.0 ppmのAlのスタンダードを用いることができる。計算のため、AlをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に転換するために、1.8895が乗じられた。

スタンダードのAl原子吸光溶液(例えばBDH 1000 ppm Al)が、所望の濃度に、正確なピペットを用いて取り出され且つ所望の濃度に希釈された。イオンの干渉を防ぐために、0.1% KClが添加された。

40

カルシウムは、測定を行う前に、サンプルに対する希釈が要求されるであろう(すなわち×10および×20希釈)。希釈液は、0.1% KClを含まなければならない。

スタンダードのCa原子吸光溶液(例えばBDH 1000 ppm Ca)は、蒸留水および正確なピペットを用いて希釈され、0.5、4.0および10.0 ppmのスタンダードを得た。イオンの干渉を防ぐために、0.1% KClが加えられる。Caから得られた値をCaOに転換するために、1.4の乗数が使用された。

ストロンチウムは、スタンダードの原子吸光溶液(Aldrich 970 μm/ml)に対して測定された。3つのスタンダードを用意し、そこに0.1% KClを添加した(Sr [ppm] 9.7、3.9および1.9)。10倍および20倍の希釈液を通常に調製し、サンプルにおけるSrレベルを測定した。続いてSrOを1.183 × Srとして計算した。

50

マグネシウムは、測定が行われる前にサンプルに対しての希釈が要求される（例えば× 10 および× 20）。各希釈液に 0.1% KCl が加えられる。Mg を MgO に転換するために 1.658 が乗じられた。

スタンダードの Mg 原子吸光溶液（例えば BDH 1000 ppm Mg）は、蒸留水および正確なピペットを用いて希釈され、0.5、1.0 および 10.0 ppm Mg のスタンダードを得た。イオンの干渉を防ぐために、0.1% KCl が加えられた。

すべての貯蔵溶液は、プラスチック製容器に蓄えられた。

上記は、24 時間、1260 にさらされたプレフォームの収縮率への耐性を討論した。これは、繊維の最大使用可能温度を示している。実際、繊維は最大連続使用可能温度および高最大露出温度として引用される。使用目的に要求されるよりも高い連続使用温度を有する繊維を選択するために、規定時間使用される繊維を選択するときに、これは通常当業界で行われている。これは偶発的に温度が増加しても繊維が損傷しないためである。実際には 100 ~ 150 の余裕が通常もたれる。したがって本発明は、上昇した温度でクレームされた繊維の使用まで拡大するものであり（すなわち繊維の耐火性が重要である場合の温度で）、1260 で使用することではない。

偶発的な不純物レベルはできるだけ低く維持するのが好ましいことが上記から明らかであろう。出願人は、様々な結晶材料は繊維から結晶化し、不純物は粒界に移行し、そこで濃縮すると推測している。したがって少量の不純物は、非常に大きい影響を及ぼす。

表 1

CaO-SrO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> システム

|     | 収縮率 <sup>1)</sup> |        | 組成   |     | mol% |                  | SiO <sub>2</sub>               |                  | 8SiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> 2.5SiO <sub>2</sub> | 2CaOZrO <sub>2</sub> 4SiO <sub>2</sub> | CaSiO <sub>3</sub> | SiSiO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub><br>過剰量 |
|-----|-------------------|--------|------|-----|------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
|     | 800°C             | 1100°C | CaO  | MgO | SrO  | ZrO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> |                                                        |                                        |                    |                    |                         |
| F33 | 1.30              | 8.20   | 30.2 |     | 0.9  | 2.6              | 5                              | 0.2              |                                                        | 4.86                                   | 20.49              | 1.74               | 18.53                   |
| F28 | 1.50              | 5.10   | 31.6 |     | 0.9  | 2.8              | 2.4                            | 0.3              |                                                        | 2.33                                   | 26.93              | 2.21               | 23.30                   |
| F15 | 0.40              | 7.70   | 27.7 |     | 0.9  | 2.8              | 5                              | 0.1              |                                                        | 4.83                                   | 18.04              | 1.79               | 23.41                   |
| F34 | 0.10              | 6.00   | 24.9 |     | 0.8  | 5.7              | 4.8                            | 0.2              |                                                        | 4.43                                   | 16.03              | 3.50               | 24.50                   |
| F20 |                   |        | 25.8 |     | 0.8  | 2.7              | 5.4                            | 0.1              |                                                        | 5.21                                   | 15.38              | 1.57               | 26.47                   |
| F1  | 1.10              | 1.50   | 29.4 |     | 0.9  | 2.7              | 2.5                            | 0.1              |                                                        | 2.42                                   | 24.55              | 2.24               | 27.43                   |
| F29 |                   |        | 26.6 |     | 0.8  | 5.5              | 2.5                            | 0.2              |                                                        | 2.33                                   | 21.94              | 4.47               | 27.82                   |
| F18 | 0.40              | 4.20   | 22.7 |     | 0.8  | 5.7              | 5.2                            | 0.1              |                                                        | 4.76                                   | 13.17              | 3.09               | 27.91                   |
| F6  | 0.50              | 0.70   | 27.3 |     | 0.8  | 2.6              | 2.5                            | 0.1              |                                                        | 2.42                                   | 0.08               | 2.12               | 31.94                   |
| F2  | 0.80              | 1.10   | 24.3 |     | 0.6  | 5.7              | 2.5                            | 0.1              |                                                        | 2.30                                   | 0.20               | 4.53               | 32.29                   |
| F24 |                   |        | 23.2 |     | 0.8  | 2.7              | 5.2                            | 0.1              |                                                        | 5.00                                   | 19.69              | 1.49               | 32.31                   |
| F21 |                   |        | 20.2 |     | 0.8  | 5.7              | 5.4                            | 0.1              |                                                        | 4.89                                   | 10.42              | 2.65               | 32.52                   |
| F11 | -0.10             | 0.30   | 25.3 |     | 0.8  | 2.9              | 2.4                            | 0.1              |                                                        | 2.31                                   | 20.68              | 2.35               | 35.68                   |
| F7  | 0.30              | 0.80   | 22.3 |     | 0.6  | 5.6              | 2.6                            | 0.1              |                                                        | 2.38                                   | 17.54              | 4.29               | 36.35                   |
| F3  | 0.30              | 0.70   | 18.8 |     | 0.5  | 8.8              | 2.7                            | 0.1              |                                                        | 2.28                                   | 14.24              | 6.27               | 37.28                   |
| F25 |                   |        | 17.7 |     | 0.7  | 5.6              | 5.3                            | 0.1              |                                                        | 4.74                                   | 8.22               | 2.25               | 38.38                   |
| F12 | -0.20             | 0.50   | 19.6 |     | 0.8  | 5.6              | 2.6                            | 0.1              |                                                        | 2.35                                   | 14.80              | 4.11               | 41.64                   |

10

20

30

40

表 1

CaO-SrO-SiO<sub>2</sub> システム

|     | 収縮率  |       | 組成    |      |      |      |                  | mol%                           |                  |                  |                  |                  | SiO <sub>2</sub> |                  |                  |                  |                  | A                |                  |                  |                  |                  |
|-----|------|-------|-------|------|------|------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|     | 800C | 1200C | 1260C | CaO  | MgO  | SrO  | ZrO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| E29 | 2.20 | 3.90  | 5.70  | 23.3 | 0.6  | 11.8 | 0.1              | 0.2                            | 0.1              | 64               | 23.33            | 11.81            | 28.86            | 1.98             | 1.98             | 1.98             | 1.98             | 1.98             | 1.98             | 1.98             | 1.98             | 1.98             |
| E30 | 1.20 | 2.60  | 4.00  | 17.8 | 0.5  | 15.2 | 0.1              | 0.2                            | 0.1              | 68.2             | 17.77            | 15.17            | 33.26            | 1.17             | 1.17             | 1.17             | 1.17             | 1.17             | 1.17             | 1.17             | 1.17             | 1.17             |
| E19 | 0.80 | 1.20  | 1.80  | 20   | 0.8  | 12   | 0.1              | 0.3                            | 0.1              | 66.9             | 20.04            | 12.05            | 34.81            | 1.66             | 1.66             | 1.66             | 1.66             | 1.66             | 1.66             | 1.66             | 1.66             | 1.66             |
| E4  | 0.40 | 1.40  | 0.60  | 19   | 0.5  | 11.5 | 0.2              | 0.1                            | 0.1              | 68.7             | 18.98            | 11.47            | 38.25            | 1.65             | 1.65             | 1.65             | 1.65             | 1.65             | 1.65             | 1.65             | 1.65             | 1.65             |
| E20 | 0.30 | 1.00  | 1.10  | 14.8 | 0.7  | 15.5 | 0.1              | 0.3                            | 0.1              | 68.6             | 14.78            | 15.48            | 38.35            | 0.95             | 0.95             | 0.95             | 0.95             | 0.95             | 0.95             | 0.95             | 0.95             | 0.95             |
| E5  | 0.30 | 0.40  | 0.50  | 12.9 | 0.3  | 15.5 | 0.1              | 0.1                            | 0.1              | 71               | 12.93            | 15.47            | 42.61            | 0.84             | 0.84             | 0.84             | 0.84             | 0.84             | 0.84             | 0.84             | 0.84             | 0.84             |
| E26 | 1.50 | 1.20  | 4.80  | 38.2 | 1    | 2.6  | 0.2              | 0.2                            | 0.1              | 57.9             | 38.25            | 2.64             | 17.02            | 14.50            | 14.50            | 14.50            | 14.50            | 14.50            | 14.50            | 14.50            | 14.50            | 14.50            |
| E27 | 1.30 | 2.00  | 4.90  | 7.90 | 33.8 | 0.9  | 5.8              | 0.2                            | 0.2              | 59.5             | 33.76            | 5.57             | 20.17            | 6.06             | 6.06             | 6.06             | 6.06             | 6.06             | 6.06             | 6.06             | 6.06             | 6.06             |
| E16 | 1.10 | 1.70  | 5.10  | 3.50 | 36.2 | 0.9  | 2.6              | 0.2                            | 0.1              | 60               | 36.22            | 2.64             | 21.14            | 13.74            | 13.74            | 13.74            | 13.74            | 13.74            | 13.74            | 13.74            | 13.74            | 13.74            |
| E28 | 2.80 | 5.70  | 7.90  | 28.6 | 0.9  | 8.2  | 0.2              | 0.2                            | 0.1              | 62.1             | 28.57            | 8.19             | 25.34            | 3.49             | 3.49             | 3.49             | 3.49             | 3.49             | 3.49             | 3.49             | 3.49             | 3.49             |
| E17 | 0.90 | 1.00  | 2.30  | 30.1 | 0.8  | 5.7  | 0.3              | 0.3                            | 0.3              | 63.2             | 30.11            | 5.65             | 27.44            | 5.33             | 5.33             | 5.33             | 5.33             | 5.33             | 5.33             | 5.33             | 5.33             | 5.33             |
| E6  | 0.50 | 0.70  | 0.20  | 32   | 0.9  | 2.6  | 0.2              | 0.2                            | 0.1              | 64.2             | 32.01            | 2.65             | 29.54            | 12.09            | 12.09            | 12.09            | 12.09            | 12.09            | 12.09            | 12.09            | 12.09            | 12.09            |
| E1  | 0.90 | 1.00  | 1.70  | 31.9 | 0.8  | 2.6  | 0.1              | 0.3                            | 0.1              | 64.4             | 31.85            | 2.45             | 29.90            | 12.03            | 12.03            | 12.03            | 12.03            | 12.03            | 12.03            | 12.03            | 12.03            | 12.03            |
| E18 | 0.70 | 1.40  | 1.40  | 25.3 | 0.6  | 8.8  | 0.1              | 0.2                            | 0.1              | 65               | 25.28            | 8.77             | 30.95            | 2.88             | 2.88             | 2.88             | 2.88             | 2.88             | 2.88             | 2.88             | 2.88             | 2.88             |
| E2  | 1.00 | 1.00  | 2.50  | 27.4 | 0.8  | 5.4  | 0.1              | 0.2                            | 0.1              | 66.1             | 27.41            | 5.41             | 33.28            | 5.07             | 5.07             | 5.07             | 5.07             | 5.07             | 5.07             | 5.07             | 5.07             | 5.07             |
| E7  | 0.60 | 0.60  | 0.80  | 26.9 | 0.6  | 5.7  | 0.2              | 0.2                            | 0.1              | 66.5             | 26.94            | 5.67             | 33.89            | 4.75             | 4.75             | 4.75             | 4.75             | 4.75             | 4.75             | 4.75             | 4.75             | 4.75             |
| E11 | 0.20 | 0.70  | 1.30  | 29.7 | 0.7  | 2.6  | 0.1              | 0.2                            | 0.1              | 66.6             | 29.70            | 2.64             | 34.28            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            |
| E3  | 0.50 | 1.00  | 1.50  | 22.4 | 0.6  | 8.3  | 0.1              | 0.1                            | 0.1              | 68.4             | 22.37            | 8.34             | 37.69            | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             |
| E12 | 0.20 | 0.60  | 0.90  | 23.5 | 0.6  | 5.7  | 0.2              | 0.2                            | 0.1              | 69.7             | 23.55            | 5.65             | 40.50            | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             |

## 比較組成物

|        | 収縮率  |       | 組成    |       |      |     |      | mol%             |                                |                  |                  |                  | SiO <sub>2</sub> |                  |                  |                  |                  | 計算せず             |                  |                  |                  |                  |
|--------|------|-------|-------|-------|------|-----|------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|        | 800C | 1000C | 1200C | 1260C | CaO  | MgO | SrO  | ZrO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| SCS(A) |      |       |       |       | 22.4 |     | 25.7 |                  |                                |                  | 51.9             | 29.70            | 2.64             | 19.56            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            | 11.25            |
| SCS(C) |      |       |       |       | 35   |     | 12.6 |                  |                                |                  | 52.4             | 22.37            | 8.34             | 21.69            | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             | 2.68             |
| SCS(B) |      |       |       |       | 11.1 |     | 38.1 |                  |                                |                  | 50.8             | 23.55            | 5.65             | 21.60            | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             | 4.17             |
| BS-2   | 0.60 | 1.30  | 7.50  | 9.6   | 18.2 |     | 5.3  |                  | 0.1                            | 0.1              | 66.6             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| BS-1   | 1.30 | 1.30  | 3.90  | 14.4  | 17.8 |     | 2.3  | 0.3              | 0.2                            | 0.1              | 64.8             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| BS-4   | 0.40 | 1.30  | 12.50 | 9.8   | 14.8 |     | 5.4  | 2.9              | 0.1                            | 0.1              | 67               |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| BS-3   | 0.20 | 1.20  | 4.50  | 14    | 14.4 |     | 2.5  | 2.8              | 0.1                            | 0.1              | 68.2             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| BS-5   | 0.50 | 1.20  | 12.90 | 14.3  | 13.3 |     | 5.2  | 0.3              | 0.1                            | 0.1              | 66.7             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| BS-6   |      | 1.10  | 23.00 | 13.2  | 11.9 |     | 5.2  | 2.7              | 0.1                            | 0.1              | 68.9             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |

10

20

30

40

表 2

CaO-SrO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> システム

|     | 組成 (mol%) |     |     |                  |                                |                  |                  | 溶解度 (ppm) |         |                  |        |
|-----|-----------|-----|-----|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------|---------|------------------|--------|
|     | CaO       | MgO | SrO | ZrO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO       | MgO/SrO | SiO <sub>2</sub> | Total  |
| F33 | 30.2      | 0.9 | 2.6 | 5                | 0.2                            | 0.1              | 60.9             | 22        | 12      | 29               | 63.00  |
| F28 | 31.6      | 0.9 | 2.6 | 2.4              | 0.3                            | 0.1              | 62.1             | 43        | 16      | 78               | 137.00 |
| F15 | 27.7      | 0.9 | 2.8 | 5                | 0.1                            | 0.1              | 63.4             | 17        | 11      | 22               | 50.00  |
| F34 | 24.9      | 0.8 | 5.7 | 4.8              | 0.2                            | 0.1              | 63.6             | 19        | 14      | 27               | 60.00  |
| F20 | 25.8      | 0.8 | 2.7 | 5.4              | 0.1                            | 0.1              | 65.2             | 11        | 10      | 15               | 36.00  |
| F1  | 29.4      | 0.9 | 2.7 | 2.5              | 0.1                            | 0.1              | 64.3             | 32        | 14      | 60               | 106.00 |
| F29 | 26.6      | 0.8 | 5.5 | 2.5              | 0.2                            |                  | 64.4             |           |         |                  |        |
| F16 | 22.7      | 0.8 | 5.7 | 5.2              | 0.1                            | 0.1              | 65.4             | 15        | 12      | 17               | 44.00  |
| F6  | 27.3      | 0.8 | 2.6 | 2.5              | 0.1                            | 0.1              | 66.6             | 30        | 12      | 53               | 95.00  |
| F2  | 24.3      | 0.6 | 5.7 | 2.5              | 0.1                            | 0.1              | 66.7             | 24        | 17      | 48               | 89.00  |
| F24 | 23.2      | 0.8 | 2.7 | 5.2              | 0.1                            | 0.1              | 68               | 11        | 10      | 17               | 38.00  |
| F21 | 20.2      | 0.8 | 5.7 | 5.4              | 0.1                            | 0.1              | 67.7             | 10        | 12      | 14               | 36.00  |
| F11 | 25.3      | 0.8 | 2.9 | 2.4              | 0.1                            | 0.1              | 68.4             | 20        | 12      | 31               | 63.00  |
| F7  | 22.3      | 0.6 | 5.6 | 2.6              | 0.1                            | 0.1              | 68.8             | 25        | 19      | 43               | 87.00  |
| F3  | 18.8      | 0.5 | 8.8 | 2.7              | 0.1                            | 0.1              | 69               | 8         | 14      | 32               | 54.00  |
| F25 | 17.7      | 0.7 | 5.6 | 5.3              | 0.1                            | 0.1              | 70.6             | 13        | 12      | 19               | 44.00  |
| F12 | 19.6      | 0.8 | 5.6 | 2.6              | 0.1                            | 0.1              | 71.3             | 19        | 17      | 33               | 69.00  |

CaO-SrO-SiO<sub>2</sub> システム

|     | 組成 (mol%) |     |      |                  |                                |                  |                  | 溶解度 (ppm) |         |                  |        |
|-----|-----------|-----|------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------|---------|------------------|--------|
|     | CaO       | MgO | SrO  | ZrO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO       | MgO/SrO | SiO <sub>2</sub> | Total  |
| E29 | 23.3      | 0.6 | 11.8 |                  | 0.2                            |                  | 64               | 33        | 47      | 103              | 183.00 |
| E30 | 17.8      | 0.5 | 15.2 | 0.1              | 0.2                            | 0.1              | 66.2             | 23        | 54      | 92               | 169.00 |
| E19 | 20        | 0.6 | 12   | 0.1              | 0.3                            |                  | 66.9             | 32        | 52      | 88               | 172.00 |
| E4  | 19        | 0.5 | 11.5 | 0.2              | 0.1                            | 0.1              | 68.7             | 32        | 50      | 69               | 151.00 |
| E20 | 14.8      | 0.7 | 15.5 | 0.1              | 0.3                            |                  | 68.6             | 20        | 53      | 59               | 132.00 |
| E5  | 12.9      | 0.3 | 15.5 | 0.1              | 0.1                            | 0.1              | 71               | 21        | 66      | 54               | 141.00 |
| E26 | 38.2      | 1   | 2.6  |                  | 0.2                            |                  | 57.9             |           |         |                  |        |
| E27 | 33.8      | 0.9 | 5.6  |                  | 0.2                            |                  | 59.5             | 57        | 30      | 148              | 235.00 |
| E16 | 36.2      | 0.9 | 2.6  |                  | 0.2                            | 0.1              | 60               | 61        | 13      | 137              | 211.00 |
| E28 | 28.6      | 0.9 | 8.2  |                  | 0.2                            |                  | 62.1             | 50        | 44      | 152              | 246.00 |
| E17 | 30.1      | 0.8 | 5.7  |                  | 0.3                            |                  | 63.2             | 54        | 27      | 115              | 196.00 |
| E6  | 32        | 0.9 | 2.6  |                  | 0.2                            |                  | 64.2             | 61        | 16      | 100              | 177.00 |
| E1  | 31.9      | 0.8 | 2.6  |                  | 0.2                            | 0.1              | 64.4             | 71        | 17      | 120              | 208.00 |
| E18 | 25.3      | 0.6 | 8.8  | 0.1              | 0.3                            |                  | 65               | 39        | 37      | 90               | 166.00 |
| E2  | 27.4      | 0.8 | 5.4  | 0.1              | 0.2                            | 0.1              | 66.1             | 62        | 32      | 113              | 207.00 |
| E7  | 26.9      | 0.6 | 5.7  |                  | 0.2                            | 0.1              | 66.5             | 54        | 34      | 90               | 178.00 |
| E11 | 29.7      | 0.7 | 2.6  |                  | 0.2                            | 0.1              | 66.6             | 50        | 12      | 90               | 152.00 |
| E3  | 22.4      | 0.6 | 8.3  | 0.1              | 0.1                            | 0.1              | 68.4             | 44        | 41      | 84               | 169.00 |
| E12 | 23.5      | 0.6 | 5.7  | 0.2              | 0.4                            |                  | 69.7             | 44        | 31      | 87               | 162.00 |

---

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 鈴木 憲七

(74)代理人

弁理士 長谷 正久

(74)代理人

弁理士 黒岩 徹夫

(72)発明者 ジャブ、ギャリー・アンソニー

イギリス国、ウースターシャー・ディワイ 13・8 キューアール、スツアポート - オン - セヴァー  
ン、ウォルトン・クローズ 16

審査官 時田 稔

(56)参考文献 特開昭49 - 099311 (JP, A)

特開平04 - 367537 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00