

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-339045

(P2004-339045A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 4 B 35/66

F I

C 0 4 B 35/66

J

テーマコード (参考)

4 G O 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-7240 (P2004-7240)	(71) 出願人	000001971
(22) 出願日	平成16年1月14日 (2004.1.14)		品川白煉瓦株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-121552 (P2003-121552)		東京都千代田区九段北四丁目1番7号
(32) 優先日	平成15年4月25日 (2003.4.25)	(74) 代理人	100057874
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 曾我 道照
		(74) 代理人	100110423
			弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100084010
			弁理士 古川 秀利
		(74) 代理人	100094695
			弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不定形耐火組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、不定形耐火組成物のレオロジー特性を向上させ、多量の水分添加が可能となったり、混練物の長期保存が可能となる不定形耐火組成物を提供することにある。

【解決手段】本発明の不定形耐火組成物は、粗粒ないし超微粉まで粒調された耐火原料及び結合剤からなる粉末組成物、及び水またはその他の混練液から構成される不定形耐火組成物において、不定形耐火組成物がレオロジー改質剤としてpHが8～10の範囲内にあり、アニオン性芳香族化合物を主成分とするレオロジー改質剤A及びpHが4～8の範囲内にあり、界面活性剤を主成分とするレオロジー改質剤Bを併用することを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粗粒ないし超微粉まで粒調された耐火原料及び結合剤からなる粉末組成物、及び水またはその他の混練液から構成される不定形耐火組成物において、不定形耐火組成物がレオロジー改質剤として pH が 8 ～ 10 の範囲内にあり、アニオン性芳香族化合物を主成分とするレオロジー改質剤 A 及び pH が 4 ～ 8 の範囲内にあり、界面活性剤を主成分とするレオロジー改質剤 B を含有することを特徴とする不定形耐火組成物。

【請求項 2】

レオロジー改質剤 A と B の質量比が、0.7 : 1.3 ～ 1.3 : 0.7 の範囲内であり、レオロジー改質剤 A と B の添加量が、水またはその他の混練液に対してそれぞれ外掛で 0.5 ～ 6.0 質量 % の範囲内である、請求項 1 記載の不定形耐火組成物。 10

【請求項 3】

不定形耐火組成物は、水またはその他の混練液の添加量が粉末組成物 100 質量 % に対して 20 ～ 300 質量 % の範囲内の断熱性不定形耐火組成物である、請求項 1 または 2 記載の不定形耐火組成物。

【請求項 4】

不定形耐火組成物は、結合剤が熱硬化性結合剤であり、水またはその他の混練液が事前に混練されるプレミックス材料からなる熱硬化性不定形耐火組成物である、請求項 1 または 2 記載の不定形耐火組成物。

【発明の詳細な説明】 20

【技術分野】

【0001】

本発明は、不定形耐火組成物に関し、特に、窯炉ライニング用及び補修用として使用される不定形耐火組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、施工作業の省力化や原単位低減を目的に、製鋼産業や非鉄産業における各種窯炉のライニング用及び補修用として様々な種類の不定形耐火組成物が使用されている。不定形耐火組成物は通常適量の水または他の混練液にて混練され、流動性のある泥漿状にして所定の部位に流し込み施工または吹付け施工される。 30

【0003】

従来、断熱性を有する不定形耐火組成物には、熱伝導率を下げるために骨材として軽量骨材が使用されているが、この軽量骨材は、製品グレードによって使用するものが異なり、高温用には、中空アルミナが主に使用され、低温用には、パーライトや人工軽量骨材が一般的に使用されている。

【0004】

また、特許文献 1 には、セラミックファイバーから成る造粒綿 40 ～ 80 重量 % (質量 %) と、アルミナセメント 15 ～ 55 重量 % (質量 %) と、有機質増粘剤 0.5 ～ 5.0 重量 % (質量 %) とから成る複合材であって、前記造粒綿の外周部に前記アルミナセメントと有機質増粘剤とが被覆されて成る常温硬化性の耐火組成物 (特許請求の範囲第 1 項) が開示されている。 40

【0005】

更に、特許文献 2 には、アルミナ質耐火性骨材および／またはムライト質耐火性骨材と、水硬性を有する中間アルミナと、発泡材と、セラミックファイバーと、マイクロシリカとを含有してなる断熱キャストブル (請求項 1) ; 35 ～ 45 重量 % (質量 %) のアルミナ質耐火性骨材および／またはムライト質耐火性骨材と、40 ～ 60 重量 % (質量 %) の水硬性を有する遷移アルミナと、0.05 ～ 0.50 重量 % (質量 %) の発泡材と、1 ～ 5 重量 % (質量 %) のセラミックファイバーと、3 ～ 7 重量 % (質量 %) のマイクロシリカとを含有してなる断熱キャストブル (請求項 2) が開示されている。

【0006】 50

また、特許文献3には、粒度調整された耐火性骨材と、バインダーとして0.074～2.00mmに粒度調整された珪酸ソーダガラス粒であって、該珪酸ソーダガラス粒の表面に軟化点が40～80℃のパラフィン珪酸ソーダガラス／パラフィン重量比（質量比）2～10の範囲内で被覆したものを必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性流し込み材（請求項1）が開示されている。

【0007】

更に、特許文献4には、粒度調整した耐火性骨材100重量部（質量部）に対し、感熱性結合剤として合成樹脂エマルジョンを固形分として0.1～5.0重量部（質量部）と、感熱ゲル化剤としてアルキルフェノールホルマリン縮合物のアルキレンオキサイド付加物及び／またはポリシロキサン系のアルキレンオキサイド付加物を前記合成樹脂エマルジョンの固形分100重量部（質量部）に対し1.0～50.0重量部（質量部）添加してなることを特徴とする熱硬化性不定形耐火物（請求項1）；粒度調整された耐火性骨材に感熱結合剤として合成樹脂エマルジョンと感熱ゲル化剤を添加した不定形耐火物を50℃以上に加熱して硬化させることを特徴とする熱硬化性不定形耐火物の施工方法（請求項2）が開示されている。

【0008】

また、特許文献5には、44μm以下の微粉を10～30重量%（質量%）含む粒度調整された耐火骨材100重量%（質量%）と、熱硬化剤として軟化点70～200℃のフェノール樹脂を0.1～10重量%（質量%）と多糖類系感熱ゲル化剤を0.1～10重量%（質量%）と、また結合剤である難溶解性バインダーとして難溶解性リン酸ナトリウム、及び／または、縮合リン酸アルミニウムを0.5～3重量%（質量%）配合した熱硬化性不定形耐火物（請求項1）；44μm以下の微粉を10～30重量%（質量%）含む粒度調整された耐火骨材100重量%（質量%）と、熱硬化剤として軟化点70～200℃のフェノール樹脂を0.1～10重量%（質量%）と多糖類系感熱ゲル化剤を0.1～10重量%（質量%）と、また結合剤である難溶解性バインダーとして難溶解性リン酸ナトリウム、及び／または、縮合リン酸アルミニウムを0.5～3重量%（質量%）配合した熱硬化性不定形耐火物に水を添加混練し流し込んだのち、60～100℃に加熱し硬化させる耐火物の施工方法（請求項2）が開示されている。

【0009】

【特許文献1】特開昭59-174579号公報 特許請求の範囲

【特許文献2】特開平7-69743号公報 特許請求の範囲

【特許文献3】特開平4-331775号公報 特許請求の範囲

【特許文献4】特開平5-70246号公報 特許請求の範囲

【特許文献5】特開平7-330451号公報 特許請求の範囲

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、上記特許文献1に開示されている耐火組成物や、特許文献2に開示されている断熱キャストブルは、いずれも高い断熱性と高い耐火性を両立しているとはいえず、また、耐火性に優れるアルミナ骨材などを使用した場合には、組織が緻密になり、高い断熱性が得られないという問題がある。

【0011】

また、上記特許文献3に開示されている熱硬化性流し込み材、特許文献4に開示されている熱硬化性不定形耐火物及び特許文献5に開示されている熱硬化性不定形耐火物は、いずれも混練物を保存する際に材料の分離・沈降は避けられず、混練物の保存期間は数週間程度が限界であった。

【0012】

従って、本発明の目的は、不定形耐火組成物のレオロジー特性を向上させ、多量の水分添加が可能となったり、混練物の長期保存が可能となる不定形耐火組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

即ち、本発明は、粗粒ないし超微粉まで粒調された耐火原料及び結合剤からなる粉末組成物、及び水またはその他の混練液から構成される不定形耐火組成物において、不定形耐火組成物がレオロジー改質剤としてpHが8～10の範囲内にあり、アニオン性芳香族化合物を主成分とするレオロジー改質剤A及びpHが4～8の範囲内にあり、界面活性剤を主成分とするレオロジー改質剤Bを併用することを特徴とする不定形耐火組成物を提供することにある。

【0014】

また、本発明の不定形耐火組成物は、レオロジー改質剤AとBの質量比が、0.7：1 10
0.3～1.3：0.7の範囲内であり、レオロジー改質剤AとBの添加量が、水またはその他の混練液に対してそれぞれ外掛で0.5～6.0質量%の範囲内であることを特徴とする。

【0015】

更に、本発明の不定形耐火組成物は、水またはその他の混練液の添加量が粉末組成物100質量%に対して20～300質量%の範囲内の断熱性不定形耐火組成物であることを特徴とする。

【0016】

また、本発明の不定形耐火組成物は、結合剤が熱硬化性結合剤であり、水またはその他の混練液が事前に混練されるプレミックス材料からなる熱硬化性不定形耐火組成物である 20
ことを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、不定形耐火組成物のレオロジー特性を向上させ、多量の水分添加が可能となったり、混練物の長期保存が可能となる不定形耐火組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

次に、本発明の不定形耐火組成物を更に詳細に説明する。本発明の不定形耐火組成物に 30
使用される粗粒ないし超微粉まで粒調された耐火原料は、特に限定されるものではなく、慣用の不定形耐火組成物に使用される耐火原料と同様のものを使用することができ、耐火原料は、アルミナ、マグネシア、スピネル、ジルコン、ジルコニア、シリカ、クロム、炭素、SiC等の通常使用される原料や、使用後耐火物粉碎品を含むあらゆる種類のものが使用できる。また、高温で融着することで結合剤としても働く、スラグ粉碎物も使用できる。なお、耐火原料の配合割合は特に限定されるものではなく、慣用の割合で配合することができる。

【0019】

また、本発明の不定形耐火組成物に使用される結合剤は、特に限定されるものではなく、例えばセメント、珪酸塩、リン酸塩等の通常使用されるあらゆる種類のものが使用できる。 40
なお、上記耐火原料に対する結合剤の配合割合は、慣用の範囲内である。

【0020】

更に、本発明の不定形耐火組成物には、必要に応じて適宜不定形耐火組成物に通常使用される分散剤、硬化促進剤、硬化遅延剤、酸化防止剤、爆裂防止剤、金属ファイバー等あらゆる添加剤を使用することができる。

【0021】

上述のような原料配合を有する粉末組成物に、水またはその他の混練液を添加して混練することにより、不定形耐火組成物と同様に流し込み施工及び吹付施工が可能である。

【0022】

本発明の不定形耐火組成物においては、上記粉末組成物に、水または他の混練液と共に 50
レオロジー改質剤を配合することに特徴がある。レオロジー改質剤としてはpH8～10

、好ましくは8.2～9.8の範囲内にあり、アニオン性芳香族化合物を主成分とするレオロジー改質剤A〔例えば、花王（株）社製：商品名ビスコトップ100A〕と、pH4～8、好ましくは4.5～7.5の範囲内にあり、界面活性剤を主成分とするレオロジー改質剤B〔例えば、花王（株）社製：商品名ビスコトップ100B〕を併用する。ここで、レオロジー改質剤AのpHが8未満であったり、pHが10を超えると、十分なレオロジー改質効果が得られないために好ましくない。更に、レオロジー改質剤BのpHが4未満であったり、pHが8を超えると、十分なレオロジー改質効果が得られないために好ましくない。

【0023】

また、レオロジー改質剤AとBの質量比はA：B＝0.7：1.3～1.3：0.7程度であり、好ましくは1：1である。ここで、レオロジー改質剤AとBの質量比が上記範囲外となると、十分なレオロジー改質効果が得られないために好ましくない。更に、レオロジー改質剤AとBの添加量は、不定形耐火組成物に添加する水またはその他の混練液に対してそれぞれ外掛で0.5～6.0質量%、好ましくは1.0～3.0質量%の範囲内である。それぞれの添加量が0.5質量%未満では、十分なレオロジー改質効果が得られないために好ましくなく、また、添加量が6.0質量%を超えても、添加量の増加に伴う効果の向上が得られず、経済的な理由からも好ましくない。

【0024】

次に、レオロジー改質剤を配合した本発明の不定形耐火組成物を更に詳細に説明する：

まず、本発明の不定形耐火組成物を断熱性不定形耐火物として使用する場合、水またはその他の混練液を粉末組成物100質量%に対して20～300質量%、好ましくは25～250質量%の範囲内とすることで、硬化・乾燥後の施工体は非常に気孔率の高いものとなり、断熱性に優れた耐火物が得られる。断熱性不定形耐火物として使用する場合、混練水分量が20質量%未満では、十分な断熱性が得られず、混練水分量が300質量%を超えると、材料の結合組織の形成かせ不十分で乾燥後強度が著しく低下するために好ましくない。なお、使用する耐火骨材を融点の高いアルミナ原料等を主体とすれば、非常に高い耐熱性と断熱性が両立した高性能の断熱性不定形耐火物を得ることができる。

【0025】

次に、本発明の不定形耐火組成物を熱硬化性不定形耐火組成物（流し込み材）として使用する場合、熱硬化性不定形耐火組成物は、硬化剤として熱硬化性硬化剤を使用するため、混練後に常温保存が可能である。この場合、レオロジー改質剤を使用することにより、保存時の分離や骨材沈降が完全に抑制され、従来の不定形耐火組成物では数週間程度が限界であった保存期間を大幅に延長することができる。なお、硬化剤としては、例えば難溶性の珪酸ソーダやピッチ原料等の施工時の窯炉の温度に合わせて最適な熱硬化性バインダーを選択することが好ましい。

【0026】

なお、本発明の不定形耐火組成物は、レオロジー改質剤を配合しているために、水分が多くても材料の沈降・分離が発生せず、ポンプ圧送施工において、圧送性を改善することができる。また、材料の沈降・分離を抑制するのみならず、耐火骨材が良く濡れるため、施工体の組織の均一化を図ることができる。更に、本発明の不定形耐火組成物は、レオロジー改質剤を配合しているために、結合剤の硬化が抑制され、混練物の保存性を高めることができる。

【実施例】

【0027】

次に、本発明の不定形耐火組成物を実施例により更に説明する。

実施例1

表1に記載する配合割合にて本発明品及び比較品の断熱性不定形耐火組成物を得た。

即ち、表1に示す配合割合の粉末組成物に、水及びレオロジー改質剤を添加、混練した後、常温で40mm×40mm×160mmの型枠に流し込み、硬化、脱枠後、105℃で24時間乾燥し、各試験に供した。曲げ強さは、JIS R2553に準じ、105℃

乾燥後及び1500℃加熱後の各試料について測定した。熱伝導率は、JIS R2618に準じ、105℃乾燥後の試料にて測定した。なお、レオロジー改質剤Aとして、花王（株）社製、ビスコトップ100A（pH=9）を、レオロジー改質剤Bとして、花王（株）社製、ビスコトップ100B（pH=6.5）をそれぞれ使用した。

得られた結果を表1に併記する。

【0028】

【表1】

表1

		本発明品		比較品		
		1	2	1	2	3
配合割合 (質量%)	電融アルミナ	80	80	80	-	80
	バーライト	-	-	-	40	-
	粘土	-	-	-	27	-
	有機繊維	-	-	-	3	-
	ハイアルミナセメント	20	20	20	30	20
混練水分量(%)		200	30	10	120	200
レオロジー改質剤A(%)		4	1	-	-	-
レオロジー改質剤B(%)		4	1	-	-	-
試験結果	曲げ強さ 110℃-24時間:乾燥後	1.2	3.0	8.8	0.4	※
	(MPa) 1500℃-3時間:加熱後	2.2	4.1	9.8	溶融	※
	熱伝導率(W/m・K) 250℃	0.08	0.65	1.20	0.09	※
	500℃	0.10	0.71	1.26	0.11	※
	750℃	0.12	0.72	1.30	0.14	※

10

20

【0029】

なお、本発明品1と同様の原料配合割合を有し、レオロジー改質剤を添加しない比較品3では、原料粉末が沈降してしまい原料混練物を形成することができなかった。

【0030】

表1から明かなように、本発明品によれば、断熱性と低熱伝導率が両立した断熱性不定形耐火組成物を得られることができる。

30

【0031】

実施例2

表2に記載する配合割合にて本発明品及び比較品の熱硬化性不定形耐火組成物を得た。

即ち、表2に示す配合割合の粉末組成物に、水及びレオロジー改質剤を添加、混練した後、水で混練した後、200℃に加熱した40mm×40mm×160mmの型枠に流し込み、硬化、脱枠後、1000℃で加熱して曲げ強さを測定した。また、本発明品及び比較品の不定形耐火組成物を20kg用意し、ビニール袋に保存し、2週間後、1カ月後、3カ月後の不定形耐火組成物の分離の状態を観察した。なお、レオロジー改質剤Aとして、花王（株）社製、ビスコトップ100A（pH=9）を、レオロジー改質剤Bとして、花王（株）社製、ビスコトップ100B（pH=6.5）をそれぞれ使用した。

40

得られた結果を表2に併記する。

【0032】

【表 2】
表2

		本発明品			比較品	
		1	2	3	1	2
配合割合 (質量%)	電融アルミナ	88	78	74	88	78
	仮焼アルミナ	8	10	10	8	10
	焼結マグネシア	—	8	12	—	8
	粘土	2	2	2	2	2
	難溶性珪酸ソーダ(結合剤)	2	2	2	2	2
	ポリカルボン酸塩(分散剤)	外0.1	外0.05	外0.1	外0.1	外0.05
混練水分量(%)		12	8	12	12	8
レオロジー改質剤A(%)		0.2	0.1	0.7	—	—
レオロジー改質剤B(%)		0.2	0.1	0.7	—	—
試験結果	曲げ強さ(MPa) 1000°C-3時間:加熱後	3.2	4.9	4.7	3.1	4.7
	保存状態 2週間後	分離なし	分離なし	分離なし	分離	やや分離
	1ヶ月後	分離なし	分離なし	分離なし	分離	分離
	3ヶ月後	分離なし	分離なし	分離なし	分離	分離
	6ヶ月後	やや分離	やや分離	分離なし	分離	分離

10

【0033】

表2から明かなように、本発明品によれば、保存性に優れた熱硬化性不定形耐火組成物を得られることができる。 20

【産業上の利用可能性】

【0034】

本発明の不定形耐火組成物は、窯炉ライニング用または補修用の不定形耐火組成物として好適に使用することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 難波 誠
東京都千代田区九段北四丁目1番7号 品川白煉瓦株式会社内
- (72)発明者 山地 浩之
東京都千代田区九段北四丁目1番7号 品川白煉瓦株式会社内
- (72)発明者 小松原 清行
東京都千代田区九段北四丁目1番7号 品川白煉瓦株式会社内
- (72)発明者 小山 孝昭
東京都千代田区九段北四丁目1番7号 品川白煉瓦株式会社内
- Fターム(参考) 4G033 AA02 AA06 AB02 AB07 AB21 AB27