

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-505877

(P2004-505877A)

(43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO4B 38/00	CO4B 38/00 301C	4G019
CO4B 35/44	CO4B 35/44	4G030
CO4B 35/63	CO4B 35/00 105	4G031

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2002-517449 (P2002-517449)	(71) 出願人	397042300
(86) (22) 出願日	平成13年8月2日 (2001.8.2)		ザ・モーガン・クルーシブル・カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月4日 (2003.2.4)		・ピーエルシー
(86) 国際出願番号	PCT/GB2001/003487		THE MORGAN CRUCIBLE
(87) 国際公開番号	W02002/012146		COMPANY PLC
(87) 国際公開日	平成14年2月14日 (2002.2.14)		イギリス国、パークシャー・エスエル4・
(31) 優先権主張番号	0019268.2		1イービー、ウインザー、マデイラ・ウォ
(32) 優先日	平成12年8月4日 (2000.8.4)		ーク、モーガン・ハウス (番地なし)
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		MORGAN HOUSE, MADE I
(31) 優先権主張番号	0029384.5		RA WALK, WINDSOR, B
(32) 優先日	平成12年12月1日 (2000.12.1)		ERKSHIRES L4 1EP, GR
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		EAT BRETA IN
(31) 優先権主張番号	0106474.0	(74) 代理人	100057874
(32) 優先日	平成13年3月15日 (2001.3.15)		弁理士 曾我 道照
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接合繊維材料

(57) 【要約】

本発明は、アルミン酸ストロンチウム耐火性繊維及び焼成されたとき35重量%を超える酸化ストロンチウムを含有する無機バインダーを含む耐火物材料。及び、アルミン酸ストロンチウム繊維±65重量%の Al_2O_3 を含有するもの、アルミン酸ストロンチウム繊維±20重量%の SiO_2 を含有する無機バインダーを含有するものを包含する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミン酸ストロンチウム耐火性繊維及び焼成されたとき 35 重量%を超える酸化ストロンチウムを含有する無機バインダーを含む耐火物材料。

【請求項 2】

アルミン酸ストロンチウム耐火性繊維及び焼成されたとき（酸化物として計算された存在するストロンチウム、アルミニウム、及びシリコンに基づき）アルミン酸ストロンチウム繊維±20重量%の SiO_2 を含有する無機バインダーを含有する請求項1記載の耐火物材料。

【請求項 3】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維±65重量%の Al_2O_3 を含有する請求項1又は2記載の耐火物材料。

【請求項 4】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維±25重量%の Al_2O_3 を含有する請求項3記載の耐火物材料。

【請求項 5】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維±20重量%の Al_2O_3 を含有する請求項4記載の耐火物材料。

【請求項 6】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維±15重量%の Al_2O_3 を含有する請求項5記載の耐火物材料。

【請求項 7】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維±10重量%の Al_2O_3 を含有する請求項6記載の耐火物材料。

【請求項 8】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維±5重量%の Al_2O_3 を含有する請求項6記載の耐火物材料。

【請求項 9】

該無機バインダーが焼成されたとき、40重量%より大きい SrO を含有する請求項1～8のいずれかに記載の耐火物材料。

【請求項 10】

該無機バインダーが焼成されたとき、50重量%より大きい SrO を含有する請求項9に記載の耐火物材料。

【請求項 11】

該無機バインダーが焼成されたとき、90重量%より小さい SrO を含有する請求項1～10のいずれかに記載の耐火物材料。

【請求項 12】

該無機バインダーが焼成されたとき、80重量%より小さい SrO を含有する請求項11に記載の耐火物材料。

【請求項 13】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維±15重量%の SrO を含有する請求項9～12のいずれかに記載の耐火物材料。

【請求項 14】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維±10重量%の SrO を含有する請求項13に記載の耐火物材料。

【請求項 15】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維±5重量%の SrO を含有する請求項14に記載の耐火物材料。

【請求項 16】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維±15重量%の Si

10

20

30

40

50

O_2 を含有する請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載の耐火物材料。

【請求項 17】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維 ± 10 重量 % の SiO_2 を含有する請求項 16 に記載の耐火物材料。

【請求項 18】

該無機バインダーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維 ± 5 重量 % の SiO_2 を含有する請求項 17 に記載の耐火物材料。

【請求項 19】

無機フィラーをさらに含有する請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の耐火物材料。

【請求項 20】

該無機フィラーが（酸化物として計算された存在するストロンチウム、アルミニウム、及びシリコンに基づき）アルミン酸ストロンチウム繊維 ± 20 重量 % の SiO_2 を含有する請求項 19 に記載の耐火物材料。

【請求項 21】

該無機フィラーがアルミン酸ストロンチウム繊維 ± 65 重量 % の Al_2O_3 を含有する請求項 20 に記載の耐火物材料。

【請求項 22】

該無機フィラーがアルミン酸ストロンチウム繊維 ± 25 重量 % の Al_2O_3 を含有する請求項 21 に記載の耐火物材料。

【請求項 23】

該無機フィラーが 40 重量 % より大きい SrO を含有する請求項 19 ～ 22 のいずれかに記載の耐火物材料。

【請求項 24】

該無機フィラーが 50 重量 % より大きい SrO を含有する請求項 23 に記載の耐火物材料。

【請求項 25】

該無機フィラーが 90 重量 % より小さい SrO を含有する請求項 23 又は 24 に記載の耐火物材料。

【請求項 26】

該無機フィラーが 80 重量 % より小さい SrO を含有する請求項 25 に記載の耐火物材料。

【請求項 27】

該無機フィラーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維 ± 15 重量 % の SrO を含有する請求項 19 ～ 25 のいずれかに記載の耐火物材料。

【請求項 28】

該無機フィラーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維 ± 10 重量 % の SrO を含有する請求項 27 に記載の耐火物材料。

【請求項 29】

該無機フィラーが焼成されたとき、アルミン酸ストロンチウム繊維 ± 5 重量 % の SrO を含有する請求項 28 に記載の耐火物材料。

【請求項 30】

該無機フィラーが繊維から製造されるショット (shot) を含有する請求項 19 に記載の耐火物材料。

【請求項 31】

焼成の前にラテックス接合剤及びデンプンを含有する請求項 1 ～ 30 のいずれかに記載の耐火物材料。

【請求項 32】

焼成の前にカチオン系ポリマーを含有する請求項 1 ～ 31 のいずれかに記載の耐火物材料。

【請求項 33】

10

20

30

40

50

カチオン系ポリマーがポリ D A D M A C である請求項 3 2 に記載の耐火物材料。

【請求項 3 4】

以下のステップを包含する、アルミン酸ストロンチウム耐火繊維及びストロンチウムとアルミニウムを酸化物の形で有する無機バインダーを含有する耐火物材料の製造方法：

- a) アルミン酸ストロンチウム耐火繊維及び粒状物質からグリーン体を製造する、
- b) 該グリーン体を焼成して、該粒状物質を請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載する組成の無機バインダーに変換する。

【請求項 3 5】

該粒状物質がアルミニウムを含む粒状物質及びストロンチウムを含む粒状物質を含有する請求項 3 4 記載の耐火物材料の製造方法。

10

【請求項 3 6】

耐火物材料がスラリーからの沈殿で形成される請求項 3 4 又は 3 5 記載の耐火物材料の製造方法。

【請求項 3 7】

該スラリーが以下のものを包含する請求項 3 6 記載の耐火物材料の製造方法：

- a) アルミン酸ストロンチウム耐火繊維、
- b) ストロンチウム及びアルミニウムを含む無機バインダーを形成することのできる粒状物質、
- c) 有機バインダー。

【請求項 3 8】

20

該スラリーが有機電荷調製剤を包含する請求項 3 7 記載の耐火物材料の製造方法。

【請求項 3 9】

該有機電荷調製剤がカチオン系ポリマーを包含する請求項 3 8 記載の耐火物材料の製造方法。

【請求項 4 0】

該カチオン系ポリマーがポリ D A D M A C である請求項 3 9 記載の耐火物材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【技術分野】

30

本発明は接合繊維材料に関し、及びバインダーで接合された塩水に可溶な繊維を含有する材料に特に適用可能なものである。

【0 0 0 2】

【背景】

耐火性セラミック繊維（R C F）はよく知られた材料であり、典型的には酸化熔融物から繊維、噴出し、引き抜きあるいはその他の方法で繊維に形成されたアルミノシリケート無機繊維を包含するものである。このような R C F は種々の工業的あるいは家庭的な製品の製造に使用される。R C F の典型的な使用例は耐熱性が 8 0 0 ℃ 以上を要求されるような物への使用である。

【0 0 0 3】

40

多くの R C F 繊維は、繊維を針刺した形のブランケットとして使用され、これの一体構造は針刺し工程（*needleling process*）でもたらされる。（このような製品は、ブランケットとして知られている）。ある場合には繊維を高温にさらした後接合するためにバインダーが使用される。ブランケットはさらに切断したり、折ったりして断熱部品とされる。

【0 0 0 4】

R C F 繊維はまたいわゆる転換製品（*converted product*）の製造にも使用される。転換製品には R C F 繊維がさらに加工されて、R C F 繊維が少量成分、あるいは主成分として存在する製品を提供する。典型的な転換製品には以下のようなものがある：

50

【0005】

”ボード”－有機及び／又は無機のバインダーを有し、湿式法（たとえば、RCF及びバインダーの懸濁液を脱水して製造する）で製造された実質的に硬く平板なシート；

”ペーパー”－紙製造マシンで製造され、6mm以下の厚さを有するフレキシブルな断熱材（たとえば、バインダーを含有するシート状RCF）；

”成形体”－有機及び／又は無機のバインダーを有し、セラミック繊維で製造された実質的に硬い成形体（たとえば、種々の形状に真空成形されたRCF）；

”fire shapes”－真空成形法で成形されたRCFで、家庭用又は工業用の炉の放射体または装飾用体；

”キャストابل”－有機及び／又は無機のバインダーを有し、セラミック繊維で製造され、キャストすることができるもの（たとえば、セメント、コンクリート、モルタルのような形状のRCF）；

”mastics”－RCFとバインダーを含有する成形可能な材料で、コテ塗り、手での成形ができ、または圧力ガンから押し出すことができ、乾燥や加熱により硬化する。

”押し出し品”－masticsのような材料で、押し出し品やチューブの製造に用いられるもの。

”織物”－他の繊維やワイヤ、ヤーンを用いてまたは用いずに織られたセラミックファイバー（たとえば、ロープ状、ヤーン、マット等のRCF製品）。

【0006】

上記の用途の場合、多くはバインダーを使用する。バインダーには大別して2つがある： 20

”有機バインダー”－低温での作業性を改善するが、高温では焼失してしまう。有機バインダーは、たとえばデンプンのような物を包含する。

”無機バインダー”－低温での作業性を改善するが、高温にさらされた後も製品中に留まる。無機バインダーには、コロイダルシリカ、アルミナ、及びクレイ等が包含される。

上記のような材料は、耐火物産業においては皆よく知られている。

【0007】

近年、耐火性があり、かつ人体の体液に可溶な種々の繊維が提案されている。中でも、WO96/04214にはアルミン酸ストロンチウム繊維が開示されている。WO96/04214に定義されている好ましい組成物の範囲は、繊維が少なくとも90重量%、好ましくは95重量%のSrO、Al₂O₃及び繊維形成添加物を有し、次の組成を有するものである： 30

SrO 41.2重量%～63.8重量%

Al₂O₃ 29.9重量%～53.1重量%

【0008】

出願人の現在の好ましい組成は以下のとおりである：

SrO 58±0.5重量%

Al₂O₃ 30±0.5重量%

SiO₂ 12±0.5重量%

やむを得ない不純物は、3重量%より少なく、好ましくは2重量%より少なく、より好ましくは1重量%より少なく、これは成形性ともよく調和する（SiO₂は製造を容易にする）と高温特性ともよく調和する。 40

【0009】

繊維としては、これらの繊維は1260℃を越え、またあるものは1400℃を越え、1500℃を越えてさえも使用可能である。しかしながら、無機バインダーを有して転換製品を製造しようとする問題が生ずる。

【0010】

無機バインダーを含有する転換製品はいくつかの基準を満たさねばならない。この基準には次のようなものがある：焼成したときの製品の収縮（これが小さいこと）；グリーン及び転換製品ともに焼成時の強度（これは大きいこと）；及び転換製品の密度（これは、所定の熱伝導度において小さく、熱容量を低くする）。 50

【0011】

通常のRCFや他のシリケート繊維に使用されるバインダーは、コロイダルシリカ、クレイ、フォスフェートである。これらの材料は次のような理由でアルミン酸ストロンチウム繊維となじみが悪い：

- ・フォスフェートとフォスフォネートは材料の湿式処理工程で移動し、比較的高い表面濃度で、コア部分では比較的低い濃度の転換製品を与える（そして、転換製品の低い強度、かつ機械加工性を与える）。
- ・耐火性を低下させることなく、転換製品の適当な強度を与えるために、十分に高いフォスフェートとフォスフォネートの濃度を得ることは困難である。
- ・コロイダルシリカとクレイは移動しないが、1400℃以上の温度では繊維と反応する。

10

【0012】

【発明の概要】

本発明の目的は、フォスフェートとフォスフォネートと同程度には移動しないバインダーを、またコロイダルシリカやクレイと同程度には反応しないバインダーを提供することである。

したがって本発明は、アルミン酸ストロンチウム耐火物繊維及び焼成された後35重量%以上の酸化ストロンチウムを含有する無機バインダーを含有する耐火物材料を提供することにある。

【0013】

20

【発明の説明】

好ましくは、無機バインダーは、焼成された後、（存在するストロンチウム、アルミニウム及びシリコンの酸化物として計算された量に基づいて）以下のものを含有する組成を有する：

Al_2O_3 アルミン酸ストロンチウム繊維±65重量%の酸化アルミニウム

SiO_2 アルミン酸ストロンチウム繊維±20重量%の酸化ケイ素

【0014】

本発明のさらなる特徴は、請求の範囲及び以下の図を参照した説明から判るであろう。ここに：

図1は、本発明により製造される一連のボードに対して加えたshotに対する線収縮のグラフである；そして、

30

図2は、本発明により製造される一連のボードの密度に対する横方向曲げ強度のグラフである。

【0015】

以下に本発明をボードに関して説明するが、これは、無機バインダーを有する成形体にも、fire shapeにも、他の転換製品にも適用できる。

ボードのような転換製品を成形する最も普通の方法は、真空成形であり、ここでは無機繊維（典型的にはアルミノシリケート繊維）の希薄スラリー、典型的にはアニオン系コロイダルシリカが調製される。カチオン系デンプンを加えると、反対の電荷を引き寄せるために凝集が起こり、繊維、デンプン、及びコロイダルシリカの個々凝集物が生成する（フロックとして知られる）。

40

【0016】

成形タンクの中に網目の（雄型、雌型）の型を入れ、減圧して前記のフロックを網目の中に引き入れる。型内が十分充填されたら、スラリーから取り出し、減圧下さらに水をできるだけ除去する。得られた含水量40～50%の成形体を注意深く取り出し、乾燥させる。工程水は再循環させる。

【0017】

種々のバインダーを試験するために一連のボードを製造した。フォスフェート、フォスフォネートのような可溶性のバインダーが水中に多量に残存し、バインダーの付着量（pick up）が著しく多いことは、スラリー中の高い濃度の使用が必要になる。そのよう

50

な高い濃度は、高温における収縮を過剰にし、耐火性を低下させる。もし合理的な量のバインダーが包含されていたとしても、それが乾燥中に移動し、表面に比較的高い濃度のバインダーを形成し、コア部には比較的低い濃度のバインダーを形成する。これは弱い製品をもたらすことになり、加工する際には表面を削除しても（実際にはしばしば要求されることであるが）、より弱くなる。コロイダルシリカバインダーは、繊維と反対に反応し高い収縮をもたらす。本発明者等は、繊維の化学特性に近い粒状のバインダーを用いることにより、バインダーと繊維の間の濃度傾斜を減少して、上記のような問題を解決できることを見出した。

【0018】

実施例 1

したがって、ある範囲の粒状バインダー及び名目組成 (nominal composition) が SrO 58 重量%、 Al_2O_3 30 重量%、及び SiO_2 12 重量%であるスパン繊維を用いて更なる試験を行った。表 4 は平均組成の繊維の 3 つの試料の X 線蛍光分析の結果を示す。作られた状態では、繊維は粒状物質 (shot) の種々の量を含むし、それは性質の変化をもたらす。したがって、繊維は手で deshot (篩分け) され、この試験のために調和した材料を作るようにした (しかし、これは発明には必要ではない)。

【0019】

これらの試験に使用したボードのための配合は、下記の表 1 に重量基準で示されている。繊維、水、及び無機粒状物質は、凝集のためのデンプンを添加する前に一緒に混合された。(デンプンは、クレイがカチオン系かアニオン系かによって、アニオン系かカチオン系かをそれぞれ選択された。どちらのデンプンも両性クレイには作用する)。これに続いてラテックス (Acronal Latex LA420S) を添加し、最後に Percol 230L (0.2% 溶液、ポリアクリルアミド系凝集剤) で凝集させた。

【0020】

表 2 は、使用された無機成分の組成の X 線分析を示す。他の試験では有効とされたが例示はされていないコロイド状アルミナとともに示す。以下の表 3 は、ボードの収縮、計算上の無機バインダー組成 (SrO 、 Al_2O_3 、及び SiO_2 のみに関して)、及び繊維組成物からのバインダー組成の偏差 (すなわち、 SrO 、 Al_2O_3 、及び SiO_2 の重量%で表わした繊維含有量より少ないバインダー含有量の絶対値) を示す。

【0021】

表 3 において、最初の 4 つの組成物 (D092, D095, D097, D096) は、繊維の SiO_2 から 20% 以上変移し、1400°C において高い収縮を示す。これらの組成物は無機バインダーの SiO_2 含有量の繊維中の含有量からの変移の順にランク付けされた。そして繊維中の SiO_2 含有量からの変移が大きいほど線収縮が悪いことが判る。

【0022】

次の組成物 (D091) は繊維の SiO_2 含有量に近いが、繊維の Al_2O_3 含有量からは 70.6% 変移し、 SrO 含有量は 57.8% 変移している。この組成物はやや高い収縮を示している。

【0023】

次の組成物 (D090) は繊維の SiO_2 含有量に近いが、繊維の Al_2O_3 含有量からは 29.4% 変移し、 SrO 含有量は 42.2% 変移している。この組成物は 1400°C では許容できるほど低い収縮を示すが、1500°C では高い収縮を示している。

【0024】

残りの組成物 (D093, D101, D100, D094, D098) では、 SiO_2 、 Al_2O_3 、及び SrO の含有量は繊維中の含有量に近く、1400°C 及び 1500°C での線収縮は低かった。1500°C での収縮が最低であったのは、バインダーの組成が使用された繊維 (D098, D099) のそれに最も近いものにおいてであった。

【0025】

10

20

30

40

50

また、S r O が 3 5 重量%より大きい組成物は全て、1 4 0 0 ℃での収縮が少なかった（たとえば、< 5 %）ことは留意すべきことである。

【0 0 2 6】

転換製品において粒状の無機フィラーを使用するのは有利である。全てが繊維状の製品においては、繊維の収縮は繊維を含有する全体の製品体の収縮に反映される。粒状のフィラーにおいては、粒子は製品体の収縮を抑制するので、繊維の収縮とは比例しない。有利には、フィラーと繊維との不利な反応のリスクを少なくするには、フィラーの組成は繊維の組成に近いのがよい。繊維形成の一部として生成した s h o t は、この有利な効果をもたらすフィラーとして使用することができるが、全体のボード密度は増大させる。所定の熱容量にとっては、ボードの密度は好ましくは 0.5 g/cm^3 以下であるべきである。 10

【0 0 2 7】

表5は、空気分級した（B r i t i s h R e m a M i n i S p l i t 空気分級により）繊維で、上記の試験に使用したのと同じ組成の繊維で、ただいくらかの s h o t をフィラーとして添加したものを使用した一連の試験ボードの結果を示す。組成物 S 1 1 3 - 1 1 6 及び S 1 2 1 は 4 0 0 0 r p m で d e s h o t され、 $50 \mu\text{m}$ より大きい径の s h o t は全て除去され、記載量の s h o t は逆添加された。組成物 S 1 1 7 は、より低速で d e s h o t され、約 5 0 % の s h o t が残るので、追加する s h o t は不要であった。

【0 0 2 8】

これらの結果は、組成物 S 1 1 3 - 1 1 6 と S 1 2 1 について図1にプロットされ、S 20
1 1 7 は対照図として示されている。s h o t の添加は収縮を低減し、その効果はより高温であるほど著しいことが判る。組成物 S 1 1 7 からのボードの収縮は多くの温度において低い、これは d e s h o t t i n g 工程でおきた傷の a r t e f a c t （人工物）であろう。おそらく、繊維からの s h o t の分離の過程で（一部は通常繊維に付加している）、または短い繊維長に起因しているのだろう。しかしながら、s h o t を添加する原則（p r i n c i p l e）、あるいは多くの s h o t を含有する繊維を使用する原則はボードを製造するうえで有用であると思える。

【0 0 2 9】

【表1】

表 1

	D090	D091	D092	D093	D094	D095	D096	D097	D098	D099	D100	D101
水	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
SrCO ₃ (Aldrich Chemical Co., Gillingham, Dorset)	3.57			1.79	1.79		1.18	0.36	2.07	2.07	1.88	1.88
アルミナ(Dispersal™ 30/2, Condea Chemie GMBH, Hamburg, Germany)		3.85	0.00	1.92	0.20	0.41	0.27	0.02	0.84	0.84	0.44	0.44
高級ボスラインクレイ (ECC International, St.Austell, Cornwall)			2.97		1.33	2.66	1.76	2.66				
WBB 炭酸塩クレイ (Watts Blake Bearne & Co PLC, Newton Abbot, Devon)									1.15	1.15	1.06	1.06
アルミン酸ストロンチウム繊維	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
アニオン澱粉 (Wisprofloc A™ - 1% solution, Avebe UK Ltd, Ulceby, North Lincolnshire))									45.2	31.2	17.2	52.5
カチオン澱粉 (Solvitose PLV™ - 0.5% solution, Avebe UK Ltd.)	100	100.4	84	87.7	39.5	49.8	24	54.9				
ラテックス (Acronal LA420S™ - BASF, Cheadle, Cheshire)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
凝集剤 (Percol 230L™ 0.2% solution CIBA Specialities, Macclesfield)		15.1	20	17.9	5.9	17	8	9.5	43.5		40.2	

【 0 0 3 0 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表 2

	SrCO ₃	Disperal P2	Cerasol*	Bacosol 3C*	高級標準 ポーススレイン クレイ	WBB 炭酸塩クレイ	ワイオミング ペントナイト
Na ₂ O	<0.05.	0.005	0.001	0.15	0.15	0.11	2.21
MgO	<0.05.				0.22	0.23	2.43
Al ₂ O ₃	<0.05.	65	73	85	38	17.64	20.10
SiO ₂	0.08	0.025	0.022	0.002	47	26.02	63.40
P ₂ O ₅						0.05	0.05
SO ₃							
K ₂ O	<0.05.				0.8	0.88	0.54
CaO	0.14				0.1	0.44	1.31
TiO ₂	<0.05.				0.03	0.41	0.16
Fe ₂ O ₃	0.06	0.02	0.016		0.39	1.24	3.99
ZnO							
SrO	68						
Y ₂ O ₃							
ZrO ₂							
BaO	1.36					0.03	0.06
HfO ₂							
焼成ロス	29.4		26.9	15	13	52.70	6.3
Total	99.0	65.1	99.9	100.2	99.7	99.8	100.6
pH		2	4	5.5			
* BA Chemicals, Gerrards Cross, Buckinghamshire							

【 0 0 3 1 】

【 表 3 】

10

20

30

表 3												
試験番号	%線収縮 (指示温度で5時間)			計算無機バインダー 組成				平均繊維組成からの偏差				
	1400°C	1500°C	1550°C	%SrO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂		絶対値 %SrO-57.8	絶対値 %Al ₂ O ₃ -29.4	絶対値 %SiO ₂ -12.1		
D092	17.73			0	44.1	56		57.8	14.7	43.8		
D095	12.03			0	50	50		57.8	20.6	37.9		
D097	9.8			10	40	50		47.8	10.6	37.9		
D096	5.54	7.56		33	33	33		24.8	3.6	20.9		
D091	4.88			0	100	0.00		57.8	70.6	12.1		
D090	1.75	15.01		100	0	0		42.2	29.4	12.1		
D093	3.13	3.95		50	50	0		7.8	20.6	12.1		
D101	1.46	2.85	8.8	63.6	23	13.4		7.8	4.4	12.9		
D100	2.11	3.42	4.5	63.6	23	13.4		5.8	6.4	1.3		
D094	2.95	3.53		50	25	25		5.8	6.4	1.3		
D098	1.62	1.96	5.16	58	30	12		0.2	0.6	0.1		
D099	1.94	2.67	6.13	58	30	12		0.2	0.6	0.1		

【0032】

【表4】

表 4				
酸化物	試験番号			平均
	1	2	3	
Na ₂ O	0.18	0.18	0.16	0.17
Al ₂ O ₃	29.5	29.4	29.2	29.4
SiO ₂	12.2	12.2	12.0	12.1
CaO	0.12	0.12	0.11	0.12
Fe ₂ O ₃	0.05	0.05	<0.05	0.03
SrO	58.3	57.2	57.9	57.8
Y ₂ O ₃	0.08	0.08	0.08	0.08
BaO	0.07	0.07	0.06	0.07
L.O.I.	0.22	0.31	0.16	0.23
Total	100.7	99.6	99.7	100.0

10

【 0 0 3 3 】

【 表 5 】

20

表 5						
混合	Deshot d 速度	バインダー	Shot	線収縮		計算 密度
				1400°C	1500°C	
S113	4000rpm	0.5% PLV starch	0	3.45	6.64	0.25
S114	4000rpm	0.5% PLV starch	25	3.09	5.84	0.30
S115	4000rpm	0.5% PLV starch	40	2.82	5.04	0.39
S116	4000rpm	0.5% PLV starch	50	3.1	5.72	0.41
S121	4000rpm	0.5% PLV starch	66		4.41	0.76
S117	2500rpm	0.5% PLV starch	~50	2.57	4.75	0.42

30

【 0 0 3 4 】

実施例 2

表 3 に示された測定に従い、バインダー組成の範囲及び異なったクレイを使用してさらに試験を行った。グリーンバインダー（これは高温強度を有しない）のみを使用した試料（これは高温強度を有しない）もまた試験した。表 6 に結果を示す。これによれば、35% SrO レベルでは、1400℃収縮に明瞭な差異が見られる。

【 0 0 3 5 】

【 表 6 】

40

表 6							
試験番号 ↓	計算無機バインダー 組成			% 線収縮 (指示温度で5時間)			使用クレイ
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1400°C	1500°C	1550°C	
繊維のみ				2.81	3.44	8.92	
D091	0.0	100.0	0.0	4.88	Melted		
D095	0.0	50.0	50.0	12.03			高級標準 ボースラインクレイ
D092	0.0	44.7	55.3	17.73			高級標準 ボースラインクレイ
D181	0.0	25.0	75.0	16.16	27.77	melted	ベントナイト
D146	10.0	90.0	0.0	5.16	19.92	25.38	
D097	10.0	40.0	50.0	9.8			高級標準 ボースラインクレイ
D145	20.0	80.0	0.0	5.76	13.34	19.55	
D147	20.0	70.0	10.0	3.96	9.13	11.53	高級標準 ボースラインクレイ
D182	20.0	70.0	10.0	4.79	9.96	14.82	ベントナイト
D183	20.0	60.0	20.0	5.12	12.94	17.54	ベントナイト
D148	20.0	60.0	20.0	4.59	14.75	19.04	高級標準 ボースラインクレイ
D133	20.0	40.0	40.0	9.28	27.5		WBB 炭酸塩クレイ ³
D180	20.0	20.0	60.0	7.01	15.05	22.22	ベントナイト
D144	30.0	70.0	0.0	4.71	9.44	10.25	
D179	30.0	60.0	10.0	4.25	4.68	5.04	ベントナイト
D127	30.0	60.0	10.0	3.11	21.7		高級標準 ボースラインクレイ
D178	30.0	50.0	20.0	4.37	6.75	7.84	ベントナイト
D128	30.0	50.0	20.0	5.17	20.97		高級標準 ボースラインクレイ
D152	30.0	50.0	20.0	4.8			WBB 炭酸塩クレイ ³
D177	30.0	40.0	30.0	4.6	7.21	10.11	ベントナイト
D134	30.0	40.0	30.0	6.73	24.94		WBB 炭酸塩クレイ
D135	30.0	30.0	40.0	6.98	20.03		WBB 炭酸塩クレイ ³
D122	30.0	20.0	50.0	4.41	9.11		ベントナイト
D096	33.3	33.3	33.3	5.54	7.56		高級標準 ボースラインクレイ

10

20

30

40

【 0 0 3 6 】

【 表 7 】

表 6							
試験番号 ↓	計算無機バインダー 組成			% 線収縮 (指示温度で5時間)			使用クレイ
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1400°C	1500°C	1550°C	
D114	40.0	60.0	0.0	3.51	4.26	5.98	
D172	40.0	50.0	10.0	4.04	4.26	6.33	ベントナイト
D115	40.0	50.0 ^s	10.0	3.17	4.05	7.19	高級標準 ボースラインクレイ
D153	40.0	50.0	10.0	3.23	3.13	Melted	WBB 炭酸塩クレイ ^s
D149	40.0	45.0	15.0	3.96	5.69	6.63	高級標準 ボースラインクレイ
D173	40.0	40.0	20.0	3.92	4.14	4.74	ベントナイト
D107	40.0	40.0	20.0	3.52	4.07	13.11	高級標準 ボースラインクレイ
D136	40.0	40.0	20.0	2.54	10.45		WBB 炭酸塩クレイ ^s
D112	40.0	30.0	30.0	2.93	3.3	4.46	WBB 炭酸塩クレイ ^s
D174	40.0	30.0	30.0	4.87	4.65	5.4	ベントナイト
D150	40.0	30.0	30.0	3.15	3.36	Melted	高級標準 ボースラインクレイ
D175	40.0	20.0	40.0	3.69	4.03	4.7	ベントナイト
D093	50.0	50.0	0.0	3.13	3.95	2.6	
D116	50.0	45.0	5.0	2.8	4.15	7.22	高級標準 ボースラインクレイ
D169	50.0	40.0	10.0	3.74	3.72	6.3	ベントナイト
D106	50.0	40.0	10.0	2.89	3.34	6.5	高級標準 ボースラインクレイ
D137	50.0	40.0	10.0	2.22	4.81	11.65	WBB 炭酸塩クレイ ^s
D170	50.0	30.0	20.0	3.35	3.49	5.28	ベントナイト
D129	50.0	30.0	20.0	2.96	4.82	7.52	高級標準 ボースラインクレイ
D094	50.0	25.0	25.0	2.95	3.53	1.13	高級標準 ボースラインクレイ
D113	50.0	20.0	30.0	3.02	3.12	4.27	WBB 炭酸塩クレイ ^s
D171	50.0	20.0	30.0	2.95	2.76	4.56	ベントナイト
D126	50.0	12.0	38.0	3.87	4.15	12.09	ベントナイト
D110	52.7	27.3	20.0	1.66	2.75	5.61	WBB 炭酸塩クレイ ^s

10

20

30

【 0 0 3 7 】

【 表 8 】

表 6							
試験番号 ↓	計算無機バインダー 組成			% 線収縮 (指示温度で 5 時間)			使用クレイ
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1400°C	1500°C	1550°C	
D098	58.0	30.0	12.0	1.62	1.96	5.16	WBB 炭酸塩クレイ
D099	58.0	30.0	12.0	1.94	2.67	6.13	WBB 炭酸塩クレイ
D159	58.0	30.0	12.0	1.65	3.06	11.83	高級標準 ボースラインクレイ
D143	60.0	40.0	0.0	2.46	3.92	13.1	
D105	60.0	35.0	5.0	2.5	4.29	17.08	高級標準 ボースラインクレイ
D130	60.0	30.0	10.0	1.45	2.52	8.88	高級標準 ボースラインクレイ
D167	60.0	30.0	10.0	3.31	4.25	8.95	ベントナイト
D168	60.0	20.0	20.0	2.54	3.87	9.71	ベントナイト
D131	60.0	20.0	20.0	2.19	4.05	10.08	高級標準 ボースラインクレイ
D138	60.0	20.0	20.0	2.05	2.6	11.37	WBB 炭酸塩クレイ
D123	60.0	10.0	30.0	2.41	2.47	8.36	ベントナイト
D111	63.6	23.0	13.4	1.87	4.06	9.31	WBB 炭酸塩クレイ
D142	70.0	30.0	0.0	2.13	5.57	21.62	
D117	70.0	25.0	5.0	2.99	9.28		高級標準 ボースラインクレイ
D166	70.0	20.0	10.0	2.37	4.34	9.52	ベントナイト
D132	70.0	20.0	10.0	1.22	2.27	13.75	高級標準 ボースラインクレイ
D120	70.0	20.0	10.0	1.82	5.12	16.16	WBB 炭酸塩クレイ
D103	70.0	15.0	15.0	1.75	2.54	4.44	高級標準 ボースラインクレイ
D151	70.0	15.0	15.0	1.03	5.27		WBB 炭酸塩クレイ
D124	70.0	10.0	20.0	1.73	4.12	19.82	ベントナイト
D104	75.0	20.0	5.0	2.61	9.38		高級標準 ボースラインクレイ
D141	80.0	20.0	0.0	1.48	6.44	25.62	
D118	80.0	15.0	5.0	4	13.17		高級標準 ボースラインクレイ

10

20

30

40

【 0 0 3 8 】

【 表 9 】

表 6							
試験番号 ↓	計算無機バインダー 組成			% 線収縮 (指示温度で5時間)			使用クレイ
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1400°C	1500°C	1550°C	
D139	80.0	10.0	10.0	-0.14	2.34	13.05	WBB 炭酸塩クレイ
D165	80.0	10.0	10.0	1.88	6.11	14.82	ベントナイト
D102	80.0	10.0	10.0	1.28	4.95	26.27	高級標準 ボースラインクレイ
D125	80.0	5.0	15.0	1.48	4.42	23.17	ベントナイト
D140	90.0	10.0	0.0	1.58	8.99	24.03	
D119	90.0	5.0	5.0	2.73	12.81		高級標準 ボースラインクレイ
D090	100.0	0.0	0.0	1.75	15.01		

10

20

30

40

50

【0039】

使用されたクレイは1400℃収縮には殆ど効果がないが、高温では効果がある。（多分、クレイ中の不純物に拠ろう）。

【0040】

バインダーのSrO含有量が繊維のSrO含有量に近いほど収縮の低さもより再現される。好ましくは、繊維のSrO含有量は>40重量%であり、より好ましくは>50重量%である。SrO含有量はまた好ましくは<90重量%、より好ましくは<80重量%であり、さらに好ましくは<70重量%である。有利には、バインダーのSrO含有量は、繊維のSrO含有量の±15重量%以内、（より好ましくは、±10重量%、さらに好ましくは±5重量%である）。

【0041】

実施例 3

ストロンチウムアルミニウムシリケートボードの真空成形に使用するクレイを含まない配合は、下表のものを含有する：

【0042】

【表10】

表 7	
材料	量
水	10 リットル
アルミン酸ストロンチウム繊維（上記の組成）	100 g
炭酸ストロンチウム粉末<5ミクロン	12.5 g
アルミナゾル (20%Al ₂ O ₃) (Niacol A120 コロイダルアルミナ)	21.85 g
シリカゾル (25.5%SiO ₂ -3.8%Al ₂ O ₃) (Bindzil CAT220 コロイダルシリカ)	6.35 g
有機電荷調整剤(Alcofix110, カチオン系ポリマー)	2.5g
デンプン(冷水可溶) (Wisprofloc A, ゼラチン処理) ポテトデンプンのカルボキシメチルエーテル	3.07 g

【0043】

このような転換製品へのバインダーの狙いは：

- 1) 真空成形へ適応させるため—全ての成分は安定な状態で凝集すべきである。
- 2) グリーンでも焼成したときでも、繊維をよく接合させるため。
- 3) 繊維に不利な影響を及ぼさないこと。

【0044】

上記混合物において、炭酸ストロンチウム（これは、微細粉末の水中分散として混合される）は、酸化ストロンチウムの源として存在する。アルミナゾルは酸化アルミニウムを供給し、焼成後の強度を与える。コロイダルシリカはシリカと、とくに650℃付近の接合力を与える。コロイダルシリカがなければ、より耐火性は向上するが、650℃に半時間焼成すると（すなわち、デンプンが焼失し、かつシンタリングは起こる前）、非常に弱くなる。

10

【0045】

コロイダルアルミナは、あまり早く凝集が起こらないように、カチオン系コロイダルシリカに適応するように、カチオン形態である。コロイダルシリカとコロイダルアルミナの間には、所要量のアニオン系デンプンと凝集を起こすほどの十分な電荷はない。そこで、シリカとアルミナからの弱いカチオン電荷を強めるために、カチオン系ポリマーが添加される。（もちろん、他の場合には、電荷はアニオン系シリカ及びアルミナ、及びカチオン系デンプン、及びアニオン系ポリマーが選ばれる。これは、より安価な選択である。）

20

【0046】

無機バインダーの元素組成物は、繊維のそれとほぼ同じである；これは安定性を向上するもので、この点では、ストロンチウムは最も重要な元素である。上記のバインダー組成は、ほぼ、58.2重量% SrO、30.9重量% Al₂O₃、及び10.9重量% SiO₂の相対比率を有している。

【0047】

成分の添加順序及び添加量は、全ての成分が添加された後に凝集が起きるように選択される。

【0048】

実施例 4

製品の強度の変化を調べるために、以下の表8の配合にしたがって一連のボードが製造され、いくつかの試料においてはAlcofix（商標）の量を変えている。

30

使用された繊維は、チョップされたか、またはバルクのアルミン酸ストロンチウム繊維で繊維なかに若干のジルコニアを有するものである。これらの繊維のX線蛍光分析の結果は、以下の表9の組成を有している。

【0049】

【表11】

表 8	
材料	% 繊維の重量基準
水	2,500
アルミナゾル (Bacosol 3C)	14.84
炭酸ストロンチウム粉末	12.56
アルミン酸ストロンチウム繊維	100
カチオン系シリカゾル (Lavasil 200S, 30%)	7.44
カチオン系ポリマー(Alcofix 110)	2.44
アニオン系デンプン(Wisprofloc A) (粉末)	3.00

40

【0050】

50

試料 D 2 3 7 には、上記の 1. 5 倍の A l c o f i x を使用した。また、D 2 3 7 ,
T 1 4 9 には、2 倍の A l c o f i x を使用した。

【 0 0 5 1 】

【 表 1 2 】

表 9	
成分	wt%
SrO	56.2
Al ₂ O ₃	29.5
SiO ₂	12.8
ZrO ₂	0.93
CaO	0.13
Na ₂ O	0.09
BaO	0.07
Fe ₂ O ₃	0.07
Y ₂ O ₃	0.06
焼失損失	0.29
MgO	<0.05
Total	100.2

10

20

【 0 0 5 2 】

ボードはこれらの繊維からこの配合で、以下のプロセスで成形された：

1. 水の一部に B a c o s o l 3 C を加える。
2. これに炭酸ストロンチウムを加え、一次混合物を作る。
3. 残りの水に繊維を加え、二次混合物を作る。
4. 一次混合物を二次混合物に加える。
5. この混合物にコロイダルシリカを加える。
6. それから A l c o f i x を加える。
7. デンプンを加えて凝集させる。
8. 得られた凝集スラリーは、それから真空成形で試料ボードの製造に使用する。流し込み圧力は、ボードによっては密度を増加するために変更した。

30

結果を表 1 0 にまとめ、且つ図 2 のグラフに示す。

【 0 0 5 3 】

表 1 0 において、

40

- ・繊維の欄は、繊維がチョップ品か、バルクか、チョップバルクか、及び添加の A l c o f i x を使用したかどうかを示す。
- ・ボードの欄は、試料を特定する。
- ・密度の欄は、試料の密度を示す。
- ・T B S の欄は、3 点曲げ試験により測定された横方向破断応力を示す。

【 0 0 5 4 】

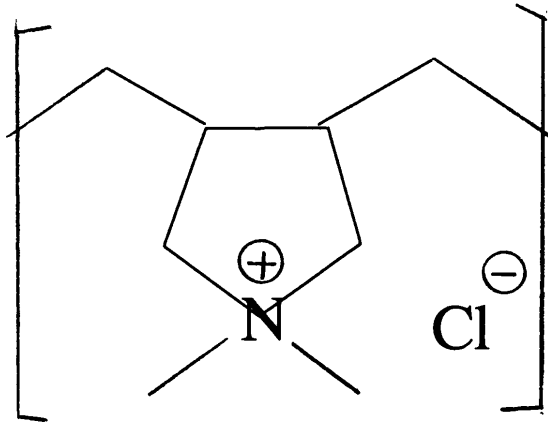
大多数の試料は強度と密度の相関を示すが（予想されたとおり）、増加した A l c o f i x を有する試料は、ボードの密度から予想されるよりも著しく高い強度を有している。これは図 2 にプロットされるように、強度を密度に対してプロットした場合に特に明瞭である。

50

Alcofix は、以下のモノマー単位を有するポリDADMAC タイプのカチオン系ポリマー（ポリジアリル、ジメチルアンモニウム クロライド）である。

【0055】

【化1】



10

【0056】

過剰のポリDADMAC（清水と安定な凝集を作るのに必要とされる量）を使用すると、ポリDADMAC が繊維に付着し、電荷を与え、ゆるく柔らかいフロックを生じ、これがからみ、タイトナフロックよりも強固に一緒に結合する。

20

【0057】

【表13】

表 10			
繊維	ボード	密度 (g/cm ²)	TBS (Mpa)
チョップ	T142	0.32	0.36
	T140	0.33	0.07
	T141	0.48	0.68
	T139	0.54	0.63
バルク	T144	0.44	0.27
	T146	0.44	0.33
	T145	0.59	0.88
	T143	0.63	1.00
	TC (UK)	0.56	0.94
チョップ+ 余分の Alcofix	D237	0.58	1.78
	D238	0.53	1.86
	T149	0.45	1.35
混合バルク & チョップ繊維	T150	0.49	0.8

30

40

【図面の簡単な説明】

【図1】

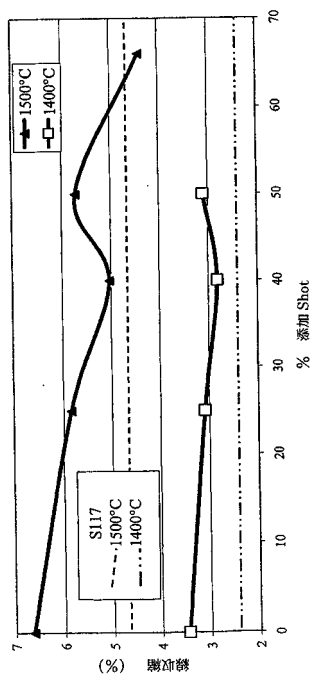
図1は、本発明により製造される一連のボードに対して加えたshotに対する線収縮のグラフである。

50

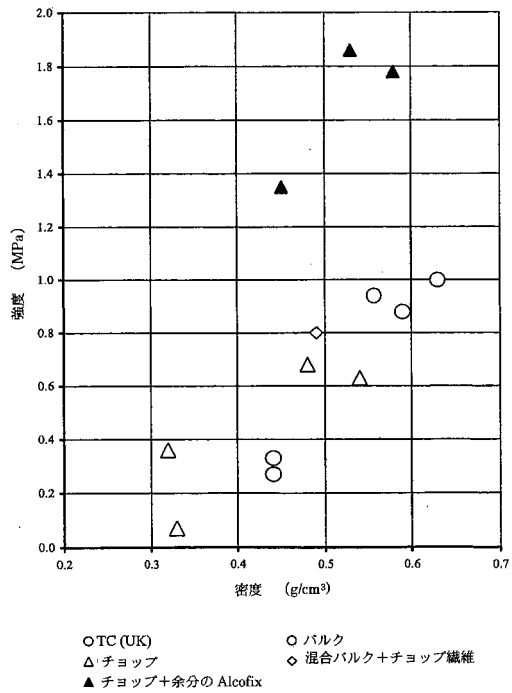
【図 2】

図 2 は、本発明により製造される一連のボードの密度に対する横方向曲げ強度のグラフである。

【図 1】



【図 2】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 February 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/12146 A1(51) International Patent Classification: **C04B 35/44**,
C03C 13/06MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(21) International Application Number: PCT/GB01/03487

(22) International Filing Date: 2 August 2001 (02.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0019268.2 4 August 2000 (04.08.2000) GB
0029384.5 1 December 2000 (01.12.2000) GB
0106474.0 15 March 2001 (15.03.2001) GB

Declarations under Rule 4.17:

— as to the identity of the inventor (Rule 4.17(i)) for the following designations: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

(71) Applicant (for all designated States except US): **THE MORGAN CRUCIBLE COMPANY PLC** [GB/GB],
Morgan House, Madeira Walk, Windsor, Berkshire SL4 1EP (GB).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **EATON, Paul, Nigel** [GB/GB], Morgan Materials Technology Limited, Bewdley Road, Stourport-on-Severn, Worcestershire DY13 8QR, - (GB). **FREEMAN, Craig, John** [GB/GB], Morgan Materials Technology Limited, Bewdley Road, Stourport-on-Severn, Worcestershire DY13 8QR (GB).(74) Agent: **PHILLIPS & LEIGH**, 5 Pemberton Row, London, Greater London EC4A 3BA (GB).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

Published:

— with international search report

— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

— entirely in electronic form (except for this front page) and available upon request from the International Bureau

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/12146 A1

(54) Title: BONDED FIBROUS MATERIALS

(57) Abstract: A refractory material comprising a strontium aluminate refractory fibre and an inorganic binder comprises when fired greater than 35wt% strontium oxide and/or Al₂O₃ = aluminium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 65wt%, SiO₂ = silicon oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 20wt%

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

BONDED FIBROUS MATERIALS

This invention relates to bonded fibrous materials and is particularly applicable to materials comprising saline soluble fibres bonded with a binder.

5

Refractory ceramic fibres (RCF) are well known materials and typically comprise an alumino-silicate inorganic fibre formed from an oxide melt which is spun, blown, drawn, or otherwise formed into fibres. Such RCF fibres are used in the manufacture of various industrial and domestic articles. Typical uses of RCF are for applications in which resistance to temperatures in excess of 800°C is required.

10

Much RCF fibre is used in the form of needled blankets of fibre in which structural integrity is provided by the fibres that are tangled together in the needling process. (Such products are known as "blanket"). Sometimes a binder is used to lock the fibres together subsequent to exposure to high temperature. Blanket can be processed further to form cut shapes or folded to form insulating modules.

15

RCF fibre is also used in the production of so-called "Converted Products". Converted products comprise materials in which the RCF is processed further to provide materials in which the RCF is present as either a minor or major constituent. Typical converted products include the following:-

20

"Board" – substantially rigid flat sheets containing inorganic and/or organic binders produced by a wet process (for example made by dehydrating a suspension of RCF and binders);

25

"Paper" – a flexible fibrous insulating material with a thickness of less than or equal to 6mm, formed on paper making machinery (for example RCF in sheet form with a binder);

"Shapes" – substantially rigid shapes made of ceramic fibre with the addition of inorganic and/or organic binder, fired or unfired (for example, RCF formed by vacuum forming into a variety of shapes);

30

"Fire shapes" – RCF formed by a vacuum forming route and used for domestic and industrial fires either as radiant bodies or for decorative appearance;

"Castables" – ceramic fibre with inorganic and/or organic binder which may be cast (for example, RCF in the form of cements, concretes and mortars);

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

2

"Mastics" -- A mouldable material containing RCF with binders and which may be trowelled, hand moulded, or dispensed from a pressure gun and which sets upon drying/heating;

"Extrusion" -- A mastic-like material that may be used in the manufacture of extruded sections and tubes;

5

"Textiles" -- ceramic fibre which has been woven with or without the addition of other filaments, wires, or yarns (for example, RCF formed into rope, yarn, mats and the like by textile technology).

10 In many of the above mentioned applications binders are used. There are two broad classes of binders:-

"Organic binders" -- which serve to improve the handling characteristics of the product concerned at low temperatures but which burn off at higher temperatures. Organic binders include, for example, such materials as starch.

15

"Inorganic binders" -- which may be effective to improve the handling characteristics of the product concerned at low temperatures, but which also give integrity to the product after exposure to high temperatures. Inorganic binders include, for example, such materials as colloidal silicas, aluminas, and clays.

20

All of the above materials and concepts are well known in the refractory industry.

In recent years, a number of different types of fibre have been proposed which are refractory and yet soluble in body fluids. Among these fibres are the strontium aluminate fibres disclosed in WO96/04214. A preferred range of compositions specified in WO96/04214 was that the fibres comprise at least 90%, preferably at least 95%, by weight SrO, Al₂O₃, and a fibre forming additive, and had a composition comprising:-

25

SrO 41.2wt% - 63.8wt%

30

Al₂O₃ 29.9wt% - 53.1wt%.

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

3

The applicant's currently preferred composition is:-

SrO	$58 \pm 0.5 \text{ wt\%}$
Al ₂ O ₃	$30 \pm 0.5 \text{ wt\%}$
SiO ₂	$12 \pm 0.5 \text{ wt\%}$

- 5 incidental impurities < 3wt%, preferably less than 2wt%, more preferably less than 1wt%, which shows a good compromise between formability (the SiO₂ giving ease of manufacture) and high temperature performance.

- 10 As a fibre, these fibres are useable at temperatures in excess of 1260°C and some are useable at temperatures in excess of 1400°C or even in excess of 1500°C. However, problems arise in trying to make converted products including inorganic binders.

- Converted products including inorganic binders have to meet several criteria. These criteria include: the shrinkage of the converted product on firing (which should be low); the strength of the converted product both in the green and when fired (which should be high); and the density of the converted product (which, for a given level of thermal conductivity, should be low so as to keep the thermal mass low).

- 20 Inorganic binders conventionally used for RCF or other silicate fibres include colloidal silicas, clays, phosphates, and phosphonates. These materials seem to be incompatible with strontium aluminate fibres because:-

- phosphates and phosphonates migrate in wet processing of the materials to give a converted product containing relatively high surface concentrations but relatively low concentrations in the core of the converted product (and hence low strength and machineability of the converted product)
- it is difficult to get high enough concentrations of phosphates and phosphonates in the converted product for adequate strength without reducing refractoriness
- colloidal silicas and clays do not migrate, but react with the fibres at temperatures of 1400°C or more.

30

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

4

The present invention has as its object the provision of binders that do not migrate to the same extent as phosphates or phosphonates, and which do not react adversely with the fibres to the same extent as colloidal silicas and clays.

- 5 Accordingly, the present invention provides a refractory material comprising a strontium aluminate refractory fibre and an inorganic binder comprising when fired greater than 35wt% strontium oxide.

- Preferably the inorganic binder has the composition when fired (based upon the amounts of strontium, aluminium and silicon present calculated as oxide) comprising:-

Al_2O_3 aluminium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm 65\text{wt}\%$
 SiO_2 silicon oxide content of strontium aluminate fibre $\pm 20\text{wt}\%$.

- Further features of the invention will be apparent from the claims and the following description with reference to the drawings in which:-

15 Fig. 1 is a graph of linear shrinkage against added shot for a series of boards made in accordance with the invention; and,

Fig. 2 is a graph of transverse bending strength against density for a series of boards in accordance with the invention.

20

The invention is illustrated in the following description with reference to board, but is applicable to shapes, fire shapes, and any other converted product including an inorganic binder.

- 25 The most common conventional method of forming converted products such as board is by vacuum forming, in which a dilute slurry of inorganic fibres (typically alumino-silicate fibres) is prepared, typically containing anionic colloidal silica. On addition of cationic starch flocculation takes place due to the attraction of the opposing electrical charges and discrete agglomerates of fibre, starch, and colloidal silica are formed (known as flocs).

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

5

When a meshed (male or female) mould is placed in to the forming tank and a vacuum applied, the flocs are drawn down on to the mesh. When the mould has filled sufficiently it is removed from the slurry and a vacuum applied for a further period to remove as much water as possible. The resulting shape containing approximately 40%-50% water is carefully removed and dried and the process water is recycled.

A series of boards were made to test various binders and it was found that soluble binders such as phosphates and phosphonates are retained in the water too much, and getting a significant pick up of binder requires the use of high concentrations in the slurry. Such high concentrations reduce refractoriness leading to excessive shrinkage at high temperature. Even when a reasonable amount of binder is incorporated into the material it migrates during drying to form a surface having a relatively high binder content and a core having a relatively low binder content. This results in a product that is weak, and that on machining becomes weaker still if the surface is removed (as is often required in practice). Colloidal silica binders reacted adversely with the fibres resulting in high shrinkages. The inventors realised that by using a particulate binder with a chemistry close to that of the fibre such problems might be avoided as this will reduce concentration gradients between binder and fibre.

EXAMPLE 1

Accordingly, a further series of tests were made using a range of particulate binders and a spun fibre having a nominal composition SrO 58wt%, Al₂O₃ 30wt% and SiO₂ 12 wt%. Table 4 shows x-ray fluorescence analyses of three samples of thus fibre together with the mean composition. As made, fibre contains varying amount of particulate material (shot) which can result in variation in properties. Accordingly, the fibre was deshotted by hand (sieved) so as to produce a consistent material for these tests but this is not necessary to the invention.

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

6

The recipes for the boards used in these tests are given in Table 1 below showing amounts used by weight. The fibre, water and inorganic particulate materials were mixed together before the starch was added for flocculation. (The starch was chosen as anionic or cationic according to whether the clay was cationic or anionic respectively. Either starch may work with an amphoteric clay). This was then followed by adding latex (Acronal Latex LA420S) and finally flocculating again with Percol 230L (0.2% soln., polyacrylamide-based flocculant).

Table 2 shows x-ray analyses of the compositions of the inorganic constituents used, together with colloidal aluminas shown in other tests to be effective but not exemplified. Table 3 below shows the observed board shrinkages, the calculated inorganic binder composition (referring only to SrO, Al₂O₃ and SiO₂ content) and the deviation of the binder composition from the fibre composition (i.e. the absolute values of binder content less fibre content in weight percent for SrO, Al₂O₃, and SiO₂).

In Table 3 the first four compositions (D092, D095, D097 and D096) deviate from the SiO₂ content of the fibre by more than 20% and have high shrinkage at a temperature of 1400°C. These compositions are ranked according to the deviation of the SiO₂ content of the inorganic binder from the content of the fibre and it can be seen that the more remote the SiO₂ content of the inorganic binder from the fibre, the worse the linear shrinkage.

The next composition (D091) has a close SiO₂ content to that of the fibre, but deviates from the Al₂O₃ content of the fibre by 70.6% and the SrO content by 57.8%. This composition has a moderately high shrinkage.

The next composition (D090) has a close SiO₂ content to that of the fibre but deviates from the Al₂O₃ content of the fibre by 29.4% and from the SrO content by 42.2%. This composition has an acceptably low shrinkage at 1400°C but a high shrinkage at 1500°C.

For the remaining compositions (D093, D101, D100, D094, and D098) the SiO₂, Al₂O₃, and SrO contents are close to that of the fibre and low linear shrinkages at both 1400°C and 1500°C are observed. It can also be seen that the lowest shrinkages at 1500°C are for those binders whose composition is closest to that of the fibre used (D098 and D099).

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

7

It should also be noted that all of the compositions for which SrO is greater than 35wt% have a low shrinkage (for example <5%) at 1400°C.

- 5 It can be advantageous to use a particulate inorganic filler in converted products. In a fully fibrous product shrinkage of the fibres is reflected in shrinkage of the whole body containing the fibres. With a particulate filler the particles act to inhibit the shrinkage of the body so that it is not proportionate to the fibre shrinkage. Advantageously the filler will have a composition close to that of the fibre to reduce the risk of adverse reaction between filler and
- 10 fibre. The shot that is formed as part of the fibre forming process can be used as this filler to advantageous effect, but will increase overall board density. For thermal mass requirements the density of the board should preferably not exceed 0.5g/cm³. Table 5 shows the results of a series of test boards made using air classified (using a British Rema Mini Split air classifier) fibre of the same composition as that used in the above mentioned tests, but with some shot
- 15 added back as a filler. Compositions S113-116 and S121 were deshotted at 4000rpm which removed all shot greater than 50µm diameter and the stated amount of shot was added back. Composition S117 was deshotted at a lower speed resulting in approximately 50% of shot being retained so that no addition of shot was necessary.
- 20 These results are plotted in Fig. 1 with compositions S113-116 and S121 being plotted and S117 shown as reference figures. It can be seen that addition of shot reduces shrinkage, the effect being more marked at higher temperatures. The shrinkage of boards from composition S117 is lower at most temperatures but this could be an artefact of damage caused by the deshooting process to the other samples, possible through separation of shot from the fibre (a
- 25 proportion is usually attached to fibre) or through shorter fibre length. However, the principle of adding shot, or of using a fibre containing a lot of shot, does appear to be useful for making board.

Table 1

	D090	D091	D092	D093	D094	D095	D096	D097	D098	D099	D100	D101
Water	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
SrCO ₃ (Aldrich Chemical Co., Gillingham, Dorset)	3.57			1.79	1.79		1.18	0.36	2.07	2.07	1.88	1.88
Alumina (Disperal TM 30/2, Condea Chemie GMBH, Hamburg, Germany)		3.85	0.00	1.92	0.20	0.41	0.27	0.02	0.84	0.84	0.44	0.44
Super Standard Porcelain Clay (ECC International, St-Austell, Cornwall)			2.97		1.33	2.66	1.76	2.66				
WBB Carbonaceous Clay (Watts Blake Bearn & Co PLC, Newton Abbot, Devon)									1.15	1.15	1.06	1.06
Strontium aluminate fibre	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Anionic Starch (Wisprofloc A TM - 1% solution, Avebe UK Ltd, Ulceby, North Lincolnshire)									45.2	31.2	17.2	52.5
Cationic Starch (Solvitose PLY TM - 0.5% solution, Avebe UK Ltd.)	100	100.4	84	87.7	39.5	49.8	24	54.9				
Latex (Acronal LA420S TM - BASF, Cheadle, Cheshire)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
Flocculating agent (Percol 230L TM 0.2% solution CIBA Specialities, Macclesfield)		15.1	20	17.9	5.9	17	8	9.5	43.5		40.2	

Table 2

	SiO ₂	Dispersal P2	Cerasol*	Racosol 3C*	Super Standard Porcelain Clay	WBB Carbonaceous Clay	Wyoming Bentonite
Na ₂ O	<0.05.	0.005	0.001	0.15	0.15	0.11	2.21
MgO	<0.05.				0.22	0.23	2.43
Al ₂ O ₃	<0.05.	65	73	85	38	17.64	20.10
SiO ₂	0.08	0.025	0.022	0.002	47	26.02	63.40
P ₂ O ₅						0.05	0.05
SO ₃							
K ₂ O	<0.05.				0.8	0.88	0.54
CaO	0.14				0.1	0.44	1.31
TiO ₂	<0.05.				0.03	0.41	0.16
Fe ₂ O ₃	0.06	0.02	0.016		0.39	1.24	3.99
ZnO							
SiO	68						
Y ₂ O ₃							
ZrO ₂							
BaO	1.36					0.03	0.06
HfO ₂							
Loss on Ignition	29.4		26.9	15	13	52.70	6.3
Total	99.0	65.1	99.9	100.2	99.7	99.8	100.6
pH		2	4	5.5			

* BA Chemicals, Gerrards Cross, Buckinghamshire

* BA Chemicals, Gerrards Cross, Buckinghamshire

Table 3										
Test number	% linear shrinkage (5 hours at temperature indicated)			Calculated inorganic binder composition			Deviation from mean fibre composition			
	1400°C	1500°C	1550°C	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	Absolute value %SiO ₂ -57.8	Absolute value % Al ₂ O ₃ -29.4	Absolute value % SiO ₂ -12.1	
D092	17.73				44.1	56	57.8	14.7	43.8	
D095	12.03				50	50	57.8	20.6	37.9	
D097	9.8				40	50	47.8	10.6	37.9	
D096	5.54	7.56			33	33	24.8	3.6	20.9	
D091	4.88				100	0.00	57.8	70.6	12.1	
D090	1.75	15.01			100	0	42.2	29.4	12.1	
D093	3.13	3.95			50	0	7.8	20.6	12.1	
D101	1.46	2.85	8.8		23	13.4	7.8	4.4	12.9	
D100	2.11	3.42	4.5		23	13.4	5.8	6.4	1.3	
D094	2.95	3.53			50	25	5.8	6.4	1.3	
D098	1.62	1.96	5.16		58	12	0.2	0.6	0.1	
D099	1.94	2.67	6.13		58	12	0.2	0.6	0.1	

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

11

Table 4				
Oxide	Run Number			Mean
	1	2	3	
Na ₂ O	0.18	0.18	0.16	0.17
Al ₂ O ₃	29.5	29.4	29.2	29.4
SiO ₂	12.2	12.2	12.0	12.1
CaO	0.12	0.12	0.11	0.12
Fe ₂ O ₃	0.05	0.05	<0.05	0.03
SrO	58.3	57.2	57.9	57.8
Y ₂ O ₃	0.08	0.08	0.08	0.08
BaO	0.07	0.07	0.06	0.07
L.O.I.	0.22	0.31	0.16	0.23
Total	100.7	99.6	99.7	100.0

Table 5						
Mix	Deshot speed	Binder	Shot	Linear Shrinkage		Calculated Density
				1400°C	1500°C	
S113	4000rpm	0.5% PLV starch	0	3.45	6.64	0.25
S114	4000rpm	0.5% PLV starch	25	3.09	5.84	0.30
S115	4000rpm	0.5% PLV starch	40	2.82	5.04	0.39
S116	4000rpm	0.5% PLV starch	50	3.1	5.72	0.41
S121	4000rpm	0.5% PLV starch	66		4.41	0.76
S117	2500rpm	0.5% PLV starch	~50	2.57	4.75	0.42

EXAMPLE 2

5

Following the measurements shown in Table 3, further testing was done with a range of binder compositions and using different clays. A sample using only the green binder (which had no high temperature strength) was also tested. The results are indicated in Table 6 which shows that the 35% SrO level does provide a clear difference to 1400°C shrinkages.

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

12

Test number ↓	Calculated inorganic binder composition			% linear shrinkage (5 hours at temperature indicated)			Clay used
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1400°C	1500°C	1550°C	
Fibre alone				2.81	3.44	8.92	
D091	0.0	100.0	0.0	4.88	Melted		
D095	0.0	50.0	50.0	12.03			Super Standard Porcelain Clay
D092	0.0	44.7	55.3	17.73			Super Standard Porcelain Clay
D181	0.0	25.0	75.0	16.16	27.77	melted	Bentonite
D146	10.0	90.0	0.0	5.16	19.92	25.38	
D097	10.0	40.0	50.0	9.8			Super Standard Porcelain Clay
D145	20.0	80.0	0.0	5.76	13.34	19.55	
D147	20.0	70.0	10.0	3.96	9.13	11.53	Super Standard Porcelain Clay
D182	20.0	70.0	10.0	4.79	9.96	14.82	Bentonite
D183	20.0	60.0	20.0	5.12	12.94	17.54	Bentonite
D148	20.0	60.0	20.0	4.59	14.75	19.04	Super Standard Porcelain Clay
D133	20.0	40.0	40.0	9.28	27.5		WBB Carbonaceous Clay
D180	20.0	20.0	60.0	7.01	15.05	22.22	Bentonite
D144	30.0	70.0	0.0	4.71	9.44	10.25	
D179	30.0	60.0	10.0	4.25	4.68	5.04	Bentonite
D127	30.0	60.0	10.0	3.11	21.7		Super Standard Porcelain Clay
D178	30.0	50.0	20.0	4.37	6.75	7.84	Bentonite
D128	30.0	50.0	20.0	5.17	20.97		Super Standard Porcelain Clay
D152	30.0	50.0	20.0	4.8			WBB Carbonaceous Clay
D177	30.0	40.0	30.0	4.6	7.21	10.11	Bentonite
D134	30.0	40.0	30.0	6.73	24.94		WBB Carbonaceous Clay
D135	30.0	30.0	40.0	6.98	20.03		WBB Carbonaceous Clay
D122	30.0	20.0	50.0	4.41	9.11		Bentonite
D096	33.3	33.3	33.3	5.54	7.56		Super Standard Porcelain Clay

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

13

Test number ↓	Calculated inorganic binder composition			% linear shrinkage (5 hours at temperature indicated)			Clay used
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1400°C	1500°C	1550°C	
D114	40.0	60.0	0.0	3.51	4.26	5.98	
D172	40.0	50.0	10.0	4.04	4.26	6.33	Bentonite
D115	40.0	50.0	10.0	3.17	4.05	7.19	Super Standard Porcelain Clay
D153	40.0	50.0	10.0	3.23	3.13	Melted	WBB Carbonaceous Clay
D149	40.0	45.0	15.0	3.96	5.69	6.63	Super Standard Porcelain Clay
D173	40.0	40.0	20.0	3.92	4.14	4.74	Bentonite
D107	40.0	40.0	20.0	3.52	4.07	13.11	Super Standard Porcelain Clay
D136	40.0	40.0	20.0	2.54	10.45		WBB Carbonaceous Clay
D112	40.0	30.0	30.0	2.93	3.3	4.46	WBB Carbonaceous Clay
D174	40.0	30.0	30.0	4.87	4.65	5.4	Bentonite
D150	40.0	30.0	30.0	3.15	3.36	Melted	Super Standard Porcelain Clay
D175	40.0	20.0	40.0	3.69	4.03	4.7	Bentonite
D093	50.0	50.0	0.0	3.13	3.95	2.6	
D116	50.0	45.0	5.0	2.8	4.15	7.22	Super Standard Porcelain Clay
D169	50.0	40.0	10.0	3.74	3.72	6.3	Bentonite
D106	50.0	40.0	10.0	2.89	3.34	6.5	Super Standard Porcelain Clay
D137	50.0	40.0	10.0	2.22	4.81	11.65	WBB Carbonaceous Clay
D170	50.0	30.0	20.0	3.35	3.49	5.28	Bentonite
D129	50.0	30.0	20.0	2.96	4.82	7.52	Super Standard Porcelain Clay
D094	50.0	25.0	25.0	2.95	3.53	1.13	Super Standard Porcelain Clay
D113	50.0	20.0	30.0	3.02	3.12	4.27	WBB Carbonaceous Clay
D171	50.0	20.0	30.0	2.95	2.76	4.56	Bentonite
D126	50.0	12.0	38.0	3.87	4.15	12.09	Bentonite
D110	52.7	27.3	20.0	1.66	2.75	5.61	WBB Carbonaceous Clay

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

14

Test number ↓	Calculated inorganic binder composition			% linear shrinkage (5 hours at temperature indicated)			Clay used
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1400°C	1500°C	1550°C	
D098	58.0	30.0	12.0	1.62	1.96	5.16	WBB Carbonaceous Clay
D099	58.0	30.0	12.0	1.94	2.67	6.13	WBB Carbonaceous Clay
D159	58.0	30.0	12.0	1.65	3.06	11.83	Super Standard Porcelain Clay
D143	60.0	40.0	0.0	2.46	3.92	13.1	
D105	60.0	35.0	5.0	2.5	4.29	17.08	Super Standard Porcelain Clay
D130	60.0	30.0	10.0	1.45	2.52	8.88	Super Standard Porcelain Clay
D167	60.0	30.0	10.0	3.31	4.25	8.95	Bentonite
D168	60.0	20.0	20.0	2.54	3.87	9.71	Bentonite
D131	60.0	20.0	20.0	2.19	4.05	10.08	Super Standard Porcelain Clay
D138	60.0	20.0	20.0	2.05	2.6	11.37	WBB Carbonaceous Clay
D123	60.0	10.0	30.0	2.41	2.47	8.36	Bentonite
D111	63.6	23.0	13.4	1.87	4.06	9.31	WBB Carbonaceous Clay
D142	70.0	30.0	0.0	2.13	5.57	21.62	
D117	70.0	25.0	5.0	2.99	9.28		Super Standard Porcelain Clay
D166	70.0	20.0	10.0	2.37	4.34	9.52	Bentonite
D132	70.0	20.0	10.0	1.22	2.27	13.75	Super Standard Porcelain Clay
D120	70.0	20.0	10.0	1.82	5.12	16.16	WBB Carbonaceous Clay
D103	70.0	15.0	15.0	1.75	2.54	4.44	Super Standard Porcelain Clay
D151	70.0	15.0	15.0	1.03	5.27		WBB Carbonaceous Clay
D124	70.0	10.0	20.0	1.73	4.12	19.82	Bentonite
D104	75.0	20.0	5.0	2.61	9.38		Super Standard Porcelain Clay
D141	80.0	20.0	0.0	1.48	6.44	25.62	
D118	80.0	15.0	5.0	4	13.17		Super Standard Porcelain Clay

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

15

Test number ↓	Calculated inorganic binder composition			% linear shrinkage (5 hours at temperature indicated)			Clay used
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1400°C	1500°C	1550°C	
D139	80.0	10.0	10.0	-0.14	2.34	13.05	WBB Carbonaceous Clay
D165	80.0	10.0	10.0	1.88	6.11	14.82	Bentonite
D102	80.0	10.0	10.0	1.28	4.95	26.27	Super Standard Porcelain Clay
D125	80.0	5.0	15.0	1.48	4.42	23.17	Bentonite
D140	90.0	10.0	0.0	1.58	8.99	24.03	
D119	90.0	5.0	5.0	2.73	12.81		Super Standard Porcelain Clay
D090	100.0	0.0	0.0	1.75	15.01		

The clay used has little effect on shrinkage at 1400°C but may have an effect at higher temperatures. (possibly through impurities in the clays).

- 5 The closer the SrO content of the binder is to the SrO content of the fibre the more reproducibly low is the shrinkage. Preferably the SrO content of the binder is >40wt% and more preferably >50wt%. The SrO content is also preferably <90wt%, more preferably <80wt%, still more preferably <70wt%. Advantageously the SrO content of the binder is within $\pm 15\text{wt}\%$, (more preferably $\pm 10\text{wt}\%$ and still more preferably $\pm 5\text{wt}\%$, of the SrO content of the fibre.

10

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

16

EXAMPLE 3

A clay free formulation for use in vacuum forming strontium aluminium silicate boards may comprise:-

5

Table 7	
Material	Quantity
Water	~ 10 litres
Strontium Aluminate fibre (of composition as mentioned above)	100g
Strontium Carbonate powder <5 micron	12.5g
Alumina sol (20% Al ₂ O ₃) (e.g. Nyacol A120™ colloidal alumina from Nyacol Products Inc.)	21.85g
Silica sol (25.5% SiO ₂ - 3.8% Al ₂ O ₃) (e.g. Bindzil CAT 220™ colloidal silica from Akzo Nobel)	6.35g
Organic charge modifier (e.g. Alcofix 110™, a cationic polymer from Ciba Specialty Chemicals)	2.5g
Starch (cold water soluble) (e.g. Wisprofloc A™, a pregelatinized carboxymethyl ether of potato starch from Avebe)	3.07g

The aims of any binder system for such converted products are:

- 1) To be suitable for vacuum forming - all ingredients should flocculate in as stable a manner as possible
- 10 2) To bind fibres well, both when green and when fired
- 3) Not to have an adverse effect on the fibre

In the above mix the strontium carbonate (which goes into the mix as a fine powder dispersed in water) is present as a source of strontium oxide, the alumina sol supplies aluminium oxide and a degree of strength once fired, and the colloidal silica supplies the silica and a lot of bonding, especially around 650°C. Without the colloidal silica the material may well be more refractory, but after firing at 650°C for half an hour (i.e. when the starch has burnt out, but before any sintering has taken place), will be very weak.

15

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

17

The colloidal alumina is in cationic form to match the charge of the cationic colloidal silica so as to be compatible and not cause flocculation prematurely. Between the colloidal silica and colloidal alumina there is not enough charge to flocculate with the desired amount of anionic starch, (predetermined by the green strength desired), and so cationic polymer is added to boost
5 the weak cationic contribution from the silica and alumina. [Of course, the charges may be chosen otherwise to provide an anionic silica and alumina and a cationic starch and anionic polymer. This may be a cheaper option.].

The elemental composition of the inorganic binder is approximately the same as the fibre; this
10 is to promote stability and in this respect the strontium is most important element. The above binder composition has the approximate relative proportions 58.2wt% SrO, 30.9 wt% Al_2O_3 , and 10.9wt% SiO_2 .

The order of addition and charge of components is chosen so that flocculation only takes place
15 once all the ingredients have been added.

EXAMPLE 4

In a series of tests to look at the variability of strength of the products a range of boards were
20 made to the recipe of Table 8 below, with some variation of the amount of the Alcofix™ product for some samples.

The fibres used were either chopped or bulk strontium aluminate fibre having some zirconia present in the fibres. X-ray fluorescence analysis of these fibres gave the composition shown in
25 Table 9 below.

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

18

Table 8	
Material	% (based on weight of fibre)
Water	2,500
Alumina sol (Bacosol 3C)	14.84
Strontium carbonate powder	12.56
Strontium aluminate fibre	100
Cationic silica sol (Levasil 200S, 30%)	7.44
Cationic Polymer (Alcofix 110™)	2.44
Anionic Starch (Wisprofloc A) (powder)	3.00

(For sample D237 1.5 times the above amount of Alcofix™ was used, and for D238 and T149 twice the amount of Alcofix™ was used).

5

Table 9	
Component	wt%
SrO	56.2
Al ₂ O ₃	29.5
SiO ₂	12.8
ZrO ₂	0.93
CaO	0.13
Na ₂ O	0.09
BaO	0.07
Fe ₂ O ₃	0.07
Y ₂ O ₃	0.06
Loss on ignition	0.29
MgO	<0.05
Total	100.2

Boards were formed from these fibres and to the recipe by the process of:-

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

19

1. Adding Bacosol 3C to part of the water
2. Strontium carbonate was added to this to form a first mix
3. Fibre was added to the remaining water and stirred to form a second mix
4. The first mix was then added to the second mix
- 5 5. Colloidal silica was added to this mixture.
6. Alcofix was then added
7. Starch was added for flocculation
8. The resultant flocced slurry was then used to form sample boards by vacuum casting. The casting pressure was varied for some boards so as to increase density.

10

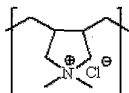
The results are tabulated below in Table 10 and shown graphically in Fig. 2.

In Table 10:-

- The column "Fibre" indicates whether the fibre used was chopped, bulk, chopped and bulk, and whether added Alcofix™ was used.
- 15 • The column "Board" is an identifier for the sample.
- The column "Density" is the density of the sample.
- The column "TBS" is the transverse breaking strain measured by three point bend test.

- 20 It can be seen that although the majority of the samples show a correlation of strength with density (as would be expected), the samples with an increased Alcofix™ content have a considerably higher strength than would be expected from the density of the boards. This is particularly apparent when the strengths are plotted against density as in Fig. 2.

- 25 Alcofix™ is a cationic polymer of the polyDADMAC type (polydiallyl, dimethyl ammonium chloride) having the monomer unit



The applicants speculate that using an excess of polyDADMAC (excess in the sense of more than is required simply to form stable flocs with clear water) allows the polyDADMAC to adhere to and impart a charge to the fibre, so forming looser, softer flocs which can entangle and bind together more strongly than would tight flocs.

5

Table 10			
Fibre	Board	Density (g/cm ³)	TBS (Mpa)
Chopped	T142	0.32	0.36
	T140	0.33	0.07
	T141	0.48	0.68
	T139	0.54	0.63
Bulk	T144	0.44	0.27
	T146	0.44	0.33
	T145	0.59	0.88
	T143	0.63	1.00
	TC (UK)	0.56	0.94
Chopped + extra Alcofix™	D237	0.58	1.78
	D238	0.53	1.86
	T149	0.45	1.35
Mixed Bulk & Chopped Fibre	T150	0.49	0.8

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

21

CLAIMS

1. A refractory material comprising a strontium aluminate refractory fibres and an inorganic binder comprising when fired greater than 35wt% strontium oxide.
- 5 2. A refractory material as claimed in Claim 1 comprising strontium aluminate refractory fibres and an inorganic binder having the composition when fired (based upon the amounts of strontium, aluminium and silicon present calculated as oxide) comprising:-
SiO₂ silicon oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 20wt%.
- 10 3. A refractory material as claimed in Claim 1 or Claim 2, in which the inorganic binder comprises when fired:-
Al₂O₃ aluminium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 65wt%
- 15 4. A refractory material as claimed in Claim 3, in which the inorganic binder comprises when fired:-
Al₂O₃ aluminium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 25wt%.
- 20 5. A refractory material as claimed in Claim 4, in which the inorganic binder comprises when fired:-
Al₂O₃ aluminium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 20wt%.
- 25 6. A refractory material as claimed in Claim 5, in which the inorganic binder comprises when fired:-
Al₂O₃ aluminium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 15wt%.
- 30 7. A refractory material as claimed in Claim 6, in which the inorganic binder comprises when fired:-
Al₂O₃ aluminium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 10wt%.
8. A refractory material as claimed in Claim 7, in which the inorganic binder comprises when fired:-
Al₂O₃ aluminium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 5wt%.

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

22

9. A refractory material as claimed in any preceding claim, in which the inorganic binder comprises when fired:-
SrO >40wt%.
- 5 10. A refractory material as claimed in Claim 9, in which the inorganic binder comprises when fired:-
SrO >50wt%.
11. A refractory material as claimed in any preceding claim, in which the inorganic binder
10 comprises when fired:-
SrO <90wt%.
12. A refractory material as claimed in Claim 11, in which the inorganic binder comprises
when fired:-
15 SrO <80wt%.
13. A refractory material as claimed in any of Claims 9 to 12, in which the inorganic binder
comprises when fired:-
SrO strontium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 15wt%.
- 20 14. A refractory material as claimed in Claim 13, in which the inorganic binder comprises
when fired:-
SrO strontium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 10wt%.
- 25 15. A refractory material as claimed in Claim 14, in which the inorganic binder comprises
when fired:-
SrO strontium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 5wt%.
16. A refractory material as claimed in any preceding claim, in which the inorganic binder
30 comprises when fired:-
SiO₂ silicon oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 15wt%.
17. A refractory material as claimed in Claim 16, in which the inorganic binder comprises
when fired:-

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

23

SiO₂ silicon oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 10wt%.

18. A refractory material as claimed in Claim 17, in which the inorganic binder comprises when fired:-

5 SiO₂ silicon oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 5wt%.

19. A refractory material as claimed in any preceding claim additionally comprising an inorganic filler.

- 10 20. A refractory material as claimed in Claim 19, in which the inorganic filler has the composition (based upon the amounts of strontium, aluminium and silicon present calculated as oxide) comprising:-

SiO₂ silicon oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 20wt%.

- 15 21. A refractory material as claimed in Claim 20, in which the inorganic filler comprises:-

Al₂O₃ aluminium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 65wt%

22. A refractory material as claimed in Claim 21, in which the inorganic filler comprises:-

Al₂O₃ aluminium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 25wt%.

20

23. A refractory material as claimed in any of Claims 19 to 22, in which the inorganic filler comprises:-

SrO >40wt%.

- 25 24. A refractory material as claimed in Claim 23, in which the inorganic filler comprises:-

SrO >50wt%.

25. A refractory material as claimed in Claim 23 or Claim 24, in which the inorganic filler comprises:-

30 SrO <90wt%.

26. A refractory material as claimed in Claim 26, in which the inorganic filler comprises when fired:-

SrO <80wt%.

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

24

27. A refractory material as claimed in any of Claims 19 to 25, in which the inorganic filler comprises when fired:-
SrO strontium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 15wt%.
- 5 28. A refractory material as claimed in Claim 27, in which the inorganic filler comprises when fired:-
SrO strontium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 10wt%.
- 10 29. A refractory material as claimed in Claim 28, in which the inorganic filler comprises when fired:-
SrO strontium oxide content of strontium aluminate fibre $\pm$ 5wt%.
- 15 30. A refractory material as claimed in Claim 19, in which the inorganic filler comprises shot from the manufacture of the fibre.
31. A refractory material as claimed in any preceding claim comprising, before firing, both a latex binder and a starch.
- 20 32. A refractory material as claimed in any preceding claim comprising, before firing, a cationic polymer.
33. A refractory material as claimed in Claim 32, in which the cationic polymer is a polyDADMAC.
- 25 34. A method of making a refractory material comprising a strontium aluminate refractory fibre and an inorganic binder containing strontium and aluminium in oxide form comprising the steps of:-
- 30 a) forming a green body from a strontium aluminate refractory fibre and a particulate material; and,
- b) firing the green body to convert the particulate material into an inorganic binder having the composition set out in any of Claims 1 to 10.

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

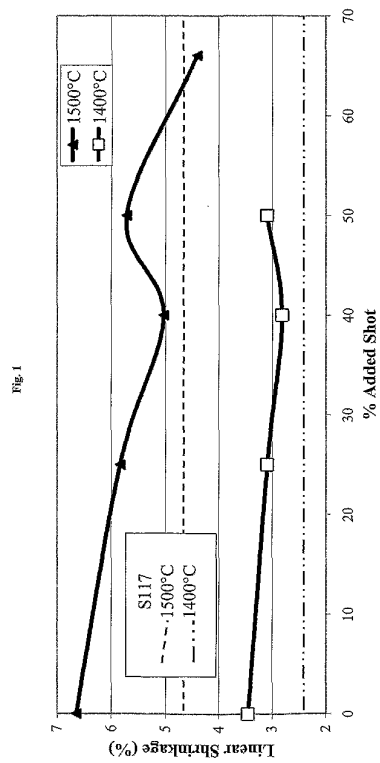
25

35. A method of making a refractory material as claimed in Claim 34, in which the particulate material comprises an aluminium containing particulate material, and a strontium containing particulate material.
- 5 36. A method of making a refractory material as claimed in Claim 34 or 35, in which the refractory material is formed by deposition from a slurry.
37. A method of making a refractory material as claimed in Claim 36, in which the slurry comprises:-
- 10 a) strontium aluminate refractory fibres
b) particulate material capable of forming the inorganic binder containing strontium and aluminium
c) an organic binder.
- 15 38. A method of making a refractory material as claimed in Claim 37, in which the slurry comprises an organic charge modifier.
39. A method of making a refractory material as claimed in Claim 38, in which the organic charge modifier comprises a cationic polymer.
- 20 40. A method of making a refractory material as claimed in Claim 39, in which the cationic polymer is a polyDADMAC.

WO 02/12146

PCT/GB01/03487

1/2

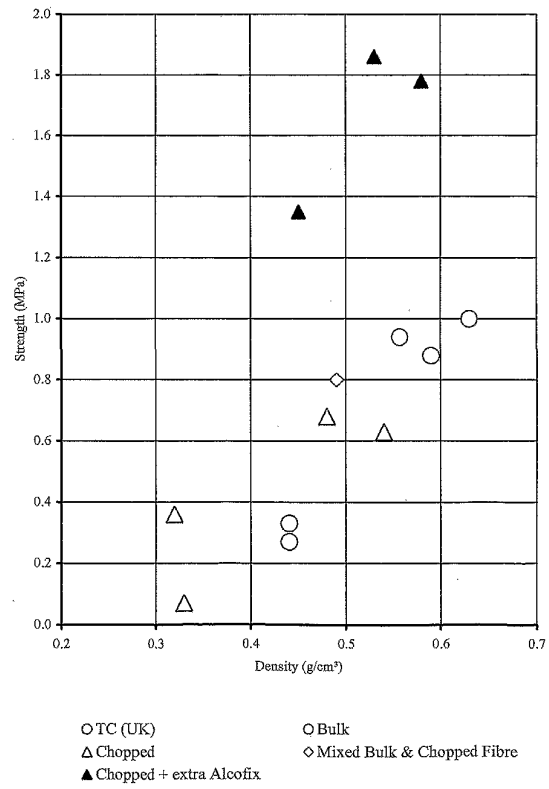


WO 02/12146

PCT/GB01/03487

2/2

Fig. 2



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Location No. PCT/GB 01/03487
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B35/44 C03C13/06		
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) IPC 7 C04B C03C		
Documentation searched other than minimum: documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, COMPENDEX, PAJ, IBM-TDB, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 04214 A (JUBB GARY ANTHONY ;MORGAN CRUCIBLE CO (GB)) 15 February 1996 (1996-02-15) the whole document	1-34
A	US 5 389 321 A (BANSAL NAROTTAM P) 14 February 1995 (1995-02-14) column 2, line 11 - line 27 claims 1,11	1,34
A	US 4 604 097 A (KUMAR BINOD ET AL) 5 August 1986 (1986-08-05) column 3, line 45 -column 4, line 45 -/-	1,34
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 December 2001		Date of mailing of the international search report 27/12/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6918 Patentzen 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mini, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No.
PCT/GB 01/03487

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197814 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F01, AN 1978-25915A XP002185188 & JP 52 139113 A (ASAHI GLASS CO LTD), 19 November 1977 (1977-11-19) abstract ---	1, 34
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198140 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1981-72737D XP002185189 & JP 56 104782 A (ASAHI GLASS CO LTD), 20 August 1981 (1981-08-20) abstract ---	1, 34
A	EP 0 586 797 A (DIDIER WERKE AG) 16 March 1994 (1994-03-16) claims 1-9 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/GB 01/03487

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9604214	A	15-02-1996	AT 190968 T 15-04-2000
		AU 691640 B2 21-05-1998	
		AU 3120395 A 04-03-1996	
		BR 9508480 A 28-10-1997	
		CA 2196532 A1 15-02-1996	
		CZ 9700277 A3 12-11-1997	
		DE 69515879 D1 27-04-2000	
		DE 69515879 T2 02-11-2000	
		DK 773910 T3 28-08-2000	
		EP 0773910 A1 21-05-1997	
		ES 2143642 T3 16-05-2000	
		WO 9604214 A1 15-02-1996	
		HK 1002000 A1 08-12-2000	
		JP 10503463 T 31-03-1998	
		JP 3126737 B2 22-01-2001	
		PL 318371 A1 09-06-1997	
		RU 2144906 C1 27-01-2000	
		US 5998315 A 07-12-1999	
		ZA 9506404 A 14-03-1996	
		KR 249595 B1 15-03-2000	
US 5389321	A	14-02-1995	NONE
US 4604097	A	05-08-1986	AU 5518386 A 10-09-1986
		EP 0211942 A1 04-03-1987	
		JP 7005335 B 25-01-1995	
		JP 62501905 T 30-07-1987	
		WO 8604807 A1 28-08-1986	
JP 52139113	A	19-11-1977	NONE
JP 56104782	A	20-08-1981	JP 1196973 C 21-03-1984
		JP 58027233 B 08-06-1983	
EP 0586797	A	16-03-1994	DE 4228353 C1 28-04-1994
		AT 159006 T 15-10-1997	
		AU 670605 B2 25-07-1996	
		AU 4490993 A 03-03-1994	
		DE 59307487 D1 13-11-1997	
		EP 0586797 A1 16-03-1994	
		ES 2110027 T3 01-02-1998	
		JP 6272116 A 27-09-1994	
		US 5346868 A 13-09-1994	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(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

(72)発明者 イートン、ポール・ナイジェル

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、スツアポートーオンーセヴァー
ン、ビュードリー・ロード、モーガン・マテリアルズ・テクノロジー・リミテッド

(72)発明者 フリーマン、クレイグ・ジョン

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、スツアポートーオンーセヴァー
ン、ビュードリー・ロード、モーガン・マテリアルズ・テクノロジー・リミテッド

Fターム(参考) 4G019 CA01 CA06 CA07 CB01 CC01

4G030 PA05 PA21

4G031 AA05 AA29 AA30 BA25 CA04 CA09 GA02 GA04 GA06