

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3995084号
(P3995084)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月10日(2007.8.10)

(51) Int. Cl. F I
DO1F 9/08 (2006.01) DO1F 9/08 A
CO3C 13/00 (2006.01) CO3C 13/00

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-196906 (P2002-196906)	(73) 特許権者	000221236
(22) 出願日	平成14年7月5日(2002.7.5)		サンゴバン・ティーエム株式会社
(65) 公開番号	特開2004-36050 (P2004-36050A)		東京都千代田区麹町3-7 サンゴバンビル
(43) 公開日	平成16年2月5日(2004.2.5)	(74) 代理人	100074538
審査請求日	平成16年3月31日(2004.3.31)		弁理士 田辺 徹
		(72) 発明者	大沢 正人
			東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内
		(72) 発明者	根本 孝司
			東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内
		(72) 発明者	三須 安雄
			東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐水性および生体溶解性を有する無機繊維とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ブローイング法またはスピニング法によって溶融物の繊維化された無機繊維であって、
 SiO_2 、 MgO 、 SrO を必須成分とし、無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径が66~90pmであり、 SiO_2 が70~80重量%であることを特徴とする無機繊維。

【請求項2】

CaO および/または BaO を含むことを特徴とする請求項1に記載の無機繊維。

【請求項3】

生理食塩水中での溶解率が1%以上であり、かつ、蒸留水中での溶解率が4%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の無機繊維。 10

【請求項4】

無機繊維で真空成形プリフォームを作ったとき、そのプリフォームが1260で24時間加熱された前後で3.5%以下の収縮率を示すことを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の無機繊維。

【請求項5】

SrO が、0.2重量%以上であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の無機繊維。

【請求項6】

SrO が、1.0重量%以上であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記 20

載の無機繊維。

【請求項 7】

ブローイング法またはスピニング法によって溶融物の繊維化された無機繊維であって、 SiO_2 、 MgO 、 SrO を必須成分とし、 SiO_2 が70～80重量%であり、 SiO_2 を除いた残分がアルカリ土類の酸化物で、他に不可避の不純物を含む無機繊維の製造方法であって、

a) 無機繊維の、生理食塩水あるいは蒸留水への溶解率の設定値から、無機繊維に含有させるアルカリ土類の加重平均イオン半径をアルカリ土類の加重平均イオン半径と生理食塩水あるいは蒸留水への溶解率の1次近似直線より読み取り、

b) 次に無機繊維の生理食塩水あるいは蒸留水への溶解率の目的とする大きさに応じて、無機繊維に含有させるアルカリ土類としてMgおよびSrを必須成分とし、

c) 選択した各アルカリ土類のイオン半径から計算される、アルカリ土類の加重平均イオン半径の値が、前述の近似直線より読み取った値とほぼ同じになるように、アルカリ土類の種類と割合を組み合わせ、

d) 無機繊維に含まれる SiO_2 の含有量は、70～80重量%の範囲で任意に設定し、 SiO_2 を除いた残分を、前記c)で決定したアルカリ土類の種類と割合で割り当てることを特徴とする無機繊維の製造方法。

【請求項 8】

生理食塩水中での溶解率が1%以上であり、かつ、蒸留水中での溶解率が4%以下であることを特徴とする請求項7に記載の無機繊維の製造方法。

【請求項 9】

無機繊維で真空成形プリフォームを作ったとき、そのプリフォームが1260で24時間加熱された前後で3.5%以下の収縮率を示すことを特徴とする請求項7または8に記載の無機繊維の製造方法。

【請求項 10】

Srの酸化物の含有率が、0.2重量%以上であることを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載の無機繊維の製造方法。

【請求項 11】

Srの酸化物の含有率が、1.0重量%以上であることを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載の無機繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、生体溶解性および耐水性を有する無機繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

無機繊維の使用は、耐火断熱材、吸音材や補強材などの工業材料として多岐にわたっている。アスベストは天然無機繊維であるが、その吸入は、呼吸器疾患や癌に深い関連があると見なされている。一方、人工の無機繊維については、その吸入による有害性の疫学的な実証は完全にはなされていないものが多いが、動物による実験的研究から、そのうちのいくつかは、アスベストと同様な疾患発生の可能性が指摘されている。

【0003】

無機繊維の毒性に関しては、1) 繊維の吸入量、2) 吸入繊維の寸法、3) 体内での吸入繊維の耐久性、という3つの要因との関連性が挙げられている。近年、有害性の低い無機繊維を開発するためのひとつの方向性として、特に、上記3)の、体内での吸入繊維の耐久性という点に着目した繊維の有害性の評価研究が数多くなされている。

【0004】

体内での吸入繊維の耐久性を低くするための方法として、繊維の体内での溶解性を高くすることが挙げられる。これは、肺の中に吸入された繊維が、体液中で溶解し、かつ、溶解した成分が無害であるならば、その繊維の有害性は小さいという考え方である。

10

20

30

40

50

【0005】

このような背景から、ある程度の耐熱性を有しながら、体内での耐久性を低くした、いわゆる“生体溶解性ファイバー”の発明がなされ、そのうちの数種類は既に市販もされている。

【0006】

例えば、特表平8 506561号公報や特表平10 504272号公報には、生理学的塩類溶液に可溶性、すなわち、生体溶解性を有する無機繊維が開示されている。

【0007】

特表平8 506561号公報は、添加成分として、アルミナ、ジルコニア、チタニアを含む、カルシア-マグネシア-シリカ系の繊維を開示している。また、特表平10 504272号公報は、シリカ、マグネシアを必須成分とし、かつジルコニアを任意に含むガラス繊維を開示している。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

一方、無機繊維が製造され、最終的に工業材料の製品として加工される過程において、無機繊維は、水中で分散・凝集させた状態で処理されることも多く、そのため、少なくとも、このような水中での処理が可能な程度の耐水性が要求される。

【0009】

しかしながら、生体溶解性と耐水性は相反する特性である。生体溶解性に優れていることは、水にも溶解しやすく、即ち、耐水性が劣るということである。特表平8 506561号公報や特表平10 504272号公報に示された生体溶解性を有する無機繊維は、生体溶解性には優れてはいるものの耐水性に乏しく、繊維を水中で分散・凝集させる処理や、高温多湿地域における貯蔵・保管に問題がある。一方、無機繊維は耐火断熱材として耐熱性を要求されている。前記、特表平8 506561号公報や特表平10 504272号公報に示された生体溶解性を有する無機繊維は、現在、耐火断熱材として広く使用されているアルミナシリカ繊維と比較した場合、1200 を超える温度での耐熱性において、同等とは言い難く、むしろやや劣っている。

20

【0010】

そこで本発明は、アルミナシリカ繊維と同等な優れた耐熱性を有し、さらに、優れた生体溶解性、並びに、水中で繊維を分散・凝集させる処理が可能な程度の耐水性を有する無機繊維を提供することを目的としている。

30

【0011】

【課題を解決するための手段】

本願発明者は、無機繊維の生体溶解性と耐水性について鋭意検討した結果、 SiO_2 を主成分とする無機繊維中に、アルカリ土類酸化物を含有させ、かつ、含有させるアルカリ土類の加重平均イオン半径を所定の範囲に制御することによって、優れた耐熱性に加え、生体溶解性と耐水性を併せ持つ無機繊維を完成させた。

【0012】

本発明による解決手段の1つは、ブローイング法またはスピニング法によって溶融物の繊維化された無機繊維であって、 SiO_2 、 MgO 、 SrO を必須成分とし、 SiO_2 が70~80重量%であり、必要に応じて、 CaO および/または BaO を含み、繊維中に含むアルカリ土類の加重平均イオン半径が66~90pm(ピコメートル)であることを特徴とする無機繊維である。

40

【0013】

本発明による他の解決手段は、無機繊維およびその製造方法として各請求項に記載されている。

【0014】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。なお、本明細書においてアルカリ土類とは、 Mg 、 Sr 、 Ca および Ba を意味する。

50

【0015】

まず、無機繊維に含有させるアルカリ土類について説明する。

【0016】

アルカリ土類は、元素周期律表のIIa族のうちBe、Mg、Ca、Sr、Ba、およびRaの総称を指し、特にはCa、Sr、Ba、およびRaを指すこともある。本発明においては、前述のように、アルカリ土類はMg、Sr、CaおよびBaを意味する。他のIIa族のうち、Beは強い毒性、またRaは強い放射性を有するため使用することは不適當だからである。

【0017】

本発明による無機繊維は、 SiO_2 を主成分として、アルカリ土類の酸化物を含有させた組成の無機繊維である。これらアルカリ土類の酸化物は、 SiO_2 に含有されることで網目形成成分である SiO_2 に対して網目修飾成分として作用する。これにより組成中に非架橋酸素が増加して、生体溶解性が大きくなる。含有させ得るアルカリ土類酸化物としては、MgO、SrO、CaO、BaOが挙げられるが、後述の理由によって、MgO、SrOは必須成分である。

10

【0018】

本願発明者は、 SiO_2 を主成分とした無機繊維に含有させる成分としてMgO、SrO、CaOおよびBaOに着目し、実験を重ねて、表1の結果を得た。

【0019】

【表1】

20

試料名	化学組成 (wt%)										溶解率 (wt%) 40°C-50hrs/120rpm		加重平均イオン半径(pm)
	SiO ₂	MgO	SiO	TiO ₂	CaO	BaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	生理食塩水	蒸留水			
#01	76.8	20.3	0.0	0.0	0.4	0.0	0.5	1.7	1.6	0.9	66.4		
#02	61.1	4.1	0.0	0.0	34.0	0.0	0.5	0.3	6.5	4.7	94.3		
#03	67.8	24.2	7.3	0.0	0.4	0.0	0.1	0.2	2.2		71.1		
#04	71.8	25.6	1.5	0.0	0.5	0.0	0.5	0.2	1.3		67.4		
#05	73.0	24.0	2.3	0.0	0.4	0.0	0.2	0.1	2.3		68.0		
#06	73.5	20.3	5.4	0.0	0.5	0.0	0.2	0.1	2.1		70.7		
#07	72.6	19.1	7.6	0.0	0.5	0.0	0.1	0.1	2.2		72.5		
#08	73.0	18.4	8.0	0.0	0.4	0.0	0.1	0.1	3.2		73.0		
#09	71.5	15.8	12.1	0.0	0.4	0.0	0.1	0.1	3.8		76.9		
#10	75.6	17.7	6.0	0.0	0.4	0.0	0.1	0.1	3.6		71.8		
#11	75.6	17.7	6.0	0.0	0.4	0.0	0.1	0.1	3.3	1.9	71.8		
#12	76.9	16.3	6.1	0.0	0.4	0.0	0.1	0.2	2.5		72.2		
#13	75.2	18.1	5.8	0.3	0.4	0.0	0.1	0.1	1.2		71.4		
#14	75.7	23.2	0.3	0.2	0.4	0.0	0.1	0.1	1.2		66.6		
#15	75.3	20.1	0.2	0.2	3.3	0.0	0.2	0.8	2.1		69.6		
#16	74.9	18.4	0.2	0.2	5.1	0.0	0.2	1.1	1.9		71.6		
#17	75.9	18.0	0.1	0.0	5.3	0.0	0.2	0.5	2.2		71.8		
#18	76.3	15.8	0.0	0.0	7.2	0.0	0.2	0.2	2.8		74.2		
#19	75.8	16.0	0.0	0.0	7.6	0.0	0.2	0.4	2.9		74.4		
#20	76.4	13.3	0.0	0.0	9.8	0.0	0.1	0.3	3.3		77.4		
#21	75.4	13.5	0.0	0.0	10.4	0.0	0.2	0.4	3.5		77.8		
#22	75.4	13.5	0.0	0.0	10.4	0.0	0.2	0.4	2.7		77.8		
#23	74.2	9.1	5.2	0.0	11.0	0.0	0.1	0.3	4.9		84.6		
#24	73.7	9.2	5.9	0.0	10.9	0.0	0.2	0.2	5.0		84.8		
#25	74.8	11.4	5.1	0.0	8.3	0.0	0.1	0.2	3.6		80.9		
#26	74.8	11.6	5.3	0.0	8.0	0.0	0.2	0.2	4.2		80.7		
#27	74.0	15.4	6.3	0.0	4.1	0.0	0.1	0.1	4.5		76.0		
#28	75.6	15.5	1.4	0.0	7.2	0.0	0.1	0.2	2.8		75.2		
#29	65.2	0.0	0.0	0.0	34.6	0.0	0.1	0.1	7.8		98.0		
#30	70.2	1.7	6.5	0.0	21.1	0.0	0.3	0.2	7.8		97.8		
#31	69.3	1.4	6.8	0.0	22.0	0.0	0.2	0.2	8.1		98.4		
#32	65.2	0.9	7.2	0.0	26.3	0.0	0.3	0.2	7.8		99.3		
#33	66.4	1.3	6.7	0.0	25.2	0.0	0.3	0.2	7.5		98.6		
#34	63.2	1.0	6.7	0.0	28.6	0.0	0.3	0.2	7.7		99.0		
#35	61.8	5.9	0.0	0.0	31.4	0.0	0.2	0.6	5.6		92.1		
#36	63.7	14.6	0.0	0.0	21.2	0.0	0.1	0.2	3.5		82.9		
#37	77.3	18.6	3.3	0.0	0.3	0.0	0.1	0.4	1.8	1.1	69.3		
#38	75.2	12.8	3.8	0.0	7.9	0.0	0.1	0.1	3.0	2.3	78.8		
#39	73.7	15.3	1.1	0.0	9.2	0.0	0.3	0.3	2.0	1.3	76.6		
#40	73.8	24.4	1.0	0.0	0.3	0.0	0.1	0.3	1.1	0.9	67.0		
#41	74.0	15.5	1.5	0.0	0.2	8.2	0.3	0.2	2.1	1.3	75.7		
#42	73.7	19.7	1.1	0.0	0.2	4.5	0.3	0.3	1.9		70.9		

10

20

30

即ち、RO SiO₂系組成 (Rはアルカリ土類) の無機繊維について、化学組成、含有するアルカリ土類の加重平均イオン半径、生体溶解性および耐水性の関係を詳細に検討した。生体溶解性の評価においては、無機繊維の生理食塩水に対する溶解率を測定することにより、また耐水性の評価においては、無機繊維の蒸留水に対する溶解率を測定することによって評価した。即ち、無機繊維の生理食塩水に対する溶解率が大きければ、生体溶解性が大きく、無機繊維の蒸留水に対する溶解率が大きければ、耐水性が小さいことになる。

40

【0020】

溶解率の測定方法は以下の通りである。まず、200メッシュ (目開き0.075mm) の篩いを通過するまで解砕した繊維試料を1g精秤する。それを300mlのコニカルビーカーにとり、生理食塩水あるいは蒸留水を150ml加え、栓をする。それを40の恒温水槽に設置して、120rpmの速度で50時間水平振とうを行う。その後、ガラスろ過器によるろ過および乾燥を行い、不溶解繊維を精秤して、溶解による繊維の減量を求める。溶解による繊維の減量から算出した重量減少率を、その繊維の溶解率とする。

【0021】

50

さらに加重平均イオン半径について説明する。本発明では、繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径として、各アルカリ土類のイオン半径を加重平均した値を算出して利用している。イオン半径は物質の構造を論じる際等にしばしば用いられるものであり、端的に言えば、イオンを球と考えたとき、その半径をイオン半径という。例えば、 SiO_2 ガラスは、 Si の周囲に4個の酸素を配位し、 SiO_4 四面体を基本とする網目構造を有する。網目の中心が Si^{4+} イオンであり、ここで正、負のイオン間の化学結合は、(この場合負イオンは O^{2-}) 両者間の静電氣的引力で生じるが、正、負のイオン同士が極端に近づいていくと、今度はイオンの原子核が持つ正電荷により相互の反発力が生じる。この静電氣的引力と、反発力が釣り合う位置で、両者の間隔は定まり、それぞれのイオンがあたかも一定の半径をもった剛体の球であるかのように、これ以上は接近でない状態となる。この球の半径がイオン半径と呼ばれている。

10

【0022】

加重平均イオン半径は、本発明では、繊維に含まれる各アルカリ土類のイオン半径を、繊維中の各アルカリ土類酸化物のモル分率によって加重平均し、こうして得られた値を繊維中のアルカリ土類の加重平均イオン半径とした。加重平均イオン半径の算出方法は、まず繊維に含まれるアルカリ土類酸化物の総量を1とした場合の各アルカリ土類酸化物のモル分率を算出する。算出した各モル分率に、それぞれのアルカリ土類のイオン半径を乗じた値の総和を加重平均イオン半径とした。加重平均イオン半径の算出式を以下に示す。

【0023】

$$r_{\text{AVG}} = r_1 \cdot R_1$$

20

ここで、 r_{AVG} は、無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径、 r_1 は各アルカリ土類のイオン半径、 R_1 は、無機繊維に含まれるアルカリ土類酸化物の総量を1とした場合の各アルカリ土類酸化物のモル分率とする。計算に使用したアルカリ土類のイオン半径を表2に示す。(出典 山根正之:「はじめてガラスを作る人のために」、セラミックス基礎講座4、P82、内田老鶴圃(1996))

【表2】

アルカリ土類	イオン半径 (pm*)
Mg	66
Ca	99
Sr	112
Ba	134

30

$$* \text{pm} = 10^{-12} \text{m}$$

表1において、#04～#16、#23～#28および、#37～#42は、本発明により製造された無機繊維の好適例を示すものである。

40

【0024】

表1に示す無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径と、繊維の生理食塩水または蒸留水中での溶解率との関係を図1に示す。図1から、無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径と溶解率には、生理食塩水および蒸留水どちらの場合も、1次式に近似することができる正の相関関係があることがわかる。

【0025】

無機繊維の生体溶解性は、大きい方が健康への影響が少ないと考えられており、好ましい。即ち、生理食塩水中での溶解率が、大きい方が好ましい。この観点から、生理食塩水中での溶解率は、少なくとも1%以上とすることが好ましい。

50

【0026】

図1より、無機繊維の生理食塩水中での溶解率を1%以上とするには、無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径が66 pm以上になるように、アルカリ土類酸化物の種類と量を調整すれば良い。

【0027】

前述のように、無機繊維の耐水性は、大きい方が好ましい。しかしながら、無機繊維の生体溶解性と耐水性は相反する特性である。即ち、耐水性に優れた無機繊維を得ようとする、生体溶解性は劣ってしまう。そこで、発明者は、種々検討を行い、無機繊維が持つべき耐水性は、どの程度必要であるのかを見出した。その結果、蒸留水中での溶解率が4%を越える無機繊維は、その無機繊維を水中で分散・凝集させて処理を行う場合や、高温多湿環境で繊維を貯蔵・保管している間に、繊維表面に水和層が形成され、繊維どうしが膠結して、繊維としての使用が困難になる場合があった。ここで膠結とは、前述のように繊維表面に水和層が形成されたことで、繊維の表面状態は初期の滑らかな状態に比べ、乱れた状態になっており、繊維が、繊維表面の水和層の部分で互いに付着し合ったような状態である。このような状態になることを避けるため、繊維の蒸留水への溶解率は4%以下が好ましい。

10

【0028】

無機繊維の蒸留水中での溶解率を4%以下にするためには、図1より、無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径を90 pm以下になるようにアルカリ土類酸化物の種類と量を調整すれば良い。即ち、90 pm以下にすることによって、耐水性に優れた無機繊維が得られる。

20

【0029】

従って、生体溶解性に優れ、耐水性を併せ持つ無機繊維を得るには、無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径が、66~90 pmになるようにアルカリ土類酸化物の種類と量を調整すれば良い。

【0030】

ここで、 $RO-SiO_2$ 系組成(Rはアルカリ土類)の無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径を90 pm以下とするためには、MgOを必須成分とする必要がある。詳しく説明すると、表2から、各アルカリ土類のうち、イオン半径が90 pmより小さいものは Mg^{2+} (66 pm)のみである。従って、前記式 $r_{AVG} = r_1 \cdot R_1$ から無機繊維に含有させるアルカリ土類の加重平均イオン半径 r_{AVG} を90 pm以下とするためには、Mgを単独で含有させる場合はもちろん、Mg以外のアルカリ土類を含有させる場合には、Mgは必須成分となる。

30

【0031】

無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径を好ましい範囲内に制御するためには、 $MgO-SiO_2$ 系組成に、SrO、CaOおよびBaO成分を導入するのが好ましい。Sr、CaやBaは、Mgよりもイオン半径が大きいので、無機繊維に含まれるアルカリ土類の、加重平均イオン半径を制御するのに有効だからである。

【0032】

本発明による無機繊維を作成するためには、公知の方法を部分的に利用することができる。例えば、所望の配合に基づいて原料を混合し、電気炉で溶融した後、流下させた溶融物に高压の空気(または水蒸気)を噴射して繊維化するブローイング法、あるいは、高速回転する円板上に溶融物を流下させて繊維化するスピニング法等によって得られる。

40

【0033】

また、溶融物を繊維化する場合、繊維化するための最適な溶融物の粘度範囲、言い換えると、歩留り良く繊維化が良好に行える粘度範囲が存在するため、溶融物の粘度は非常に重要である。一般的に、溶融物の粘度は、温度の低下にしたがって高くなる傾向がある。このため、前述の方法で繊維を工業的に生産する場合は、その溶融物の、温度変化による粘度の変化が鈍感であることが望ましい。溶融物の、温度変化による粘度変化が鈍感であれば、繊維化が可能である温度範囲が大きくなる。

50

【0034】

本発明者は、 MgO SiO_2 系組成の熔融物に SrO 成分を添加すると、熔融物の温度変化による粘度変化が鈍感になることを見出した。すなわち、 SrO 成分が熔融物の粘度調節剤として機能することを見出した。

【0035】

上述のように、 SrO は無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径を好ましい範囲に効果的に制御でき、かつ、熔融物の繊維化において粘度調節剤として機能するため、本発明においては、 SrO 成分は必須成分となっている。 SrO 成分のこのような効果を得るには、0.2重量%以上が好ましい。より好ましくは、1.0重量%以上である。

10

【0036】

また、無機繊維の SiO_2 成分濃度は70~80重量%の範囲である。耐熱性の面から見て、 SiO_2 成分濃度が70重量%未満となると、繊維の耐熱性が小さくなることがあるためである。ここで耐熱性について説明すると、耐熱性の評価は、繊維で作成したプリフォームを所定温度で加熱し、加熱前後のプリフォーム寸法の収縮率を測定して行う方法がある。現在、耐火断熱材として広く使用されている非晶質アルミナシリカ繊維(1260グレード)では、1260で24時間加熱後の収縮率は、3.5%以下が標準的である。アルミナシリカ繊維と同等の耐熱性を実現するため、本発明の無機繊維では、 SiO_2 成分濃度は70重量%以上である。しかし一方で、本発明の繊維を製造するときの操業の容易さから言うと、 SiO_2 成分濃度が80重量%を越えると、熔融物の粘度が大きくなり繊維化が困難になることがある。従って、本発明の無機繊維の SiO_2 成分濃度は70~80重量%の範囲とする。

20

【0037】

生体溶解性と耐水性は、基本的に相反する性質である。そこで、繊維の生体溶解性と耐水性という2つの特性の均衡を、その繊維の使用法、用途毎に制御することがしばしば必要となる。その際、本発明のように、繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径というパラメータを制御することによって、その使用法、用途に応じた、生体溶解性と耐水性という2つの特性の均衡に優れた繊維を化学的に設計することが可能となる。

【0038】

例えば、本発明による無機繊維の設計方法は、 SiO_2 、 MgO 、 SrO を必須成分とし、 SiO_2 が70~80重量%であり、 SiO_2 を除いた残分がアルカリ土類の酸化物で、他に不可避の不純物を含む無機繊維を作製する際に、無機繊維に含有させるアルカリ土類の種類および量を決定し、次に示すa)~d)によって無機繊維の生体溶解性および耐水性を制御することを特徴としている。

30

【0039】

a) 無機繊維の、生理食塩水あるいは蒸留水への溶解率の設定値から、無機繊維に含有させるアルカリ土類の加重平均イオン半径を図1の近似直線より読み取り、b) 次に無機繊維の生理食塩水あるいは蒸留水への溶解率の目的とする大きさに応じて、無機繊維に含有させるアルカリ土類を、 Mg 、 Sr の他に必要に応じて Ca 、 Ba の一種以上から選択する。c) 選択した各アルカリ土類のイオン半径から計算される、アルカリ土類の加重平均イオン半径の値が、先に図1より読み取った値とほぼ同じになるように、アルカリ土類の種類と割合を組み合わせる。d) 無機繊維に含まれる SiO_2 の含有量は、70~80重量%の範囲で任意に設定して良く、 SiO_2 を除いた残分を、前記c)で決定したアルカリ土類の種類と割合で割り当てる。

40

【0040】

発明者は、このようにして、優れた耐熱性をもち、かつ、生体溶解性と耐水性を併せもつ無機繊維を完成した。

【0041】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

50

【 0 0 4 2 】

原料として、珪石、マグネシアクリンカー、炭酸ストロンチウム、必要に応じてウォラストナイトおよび/または炭酸バリウムを使用した。これらの原料を所定量混合する。それを電気炉で熔融した後、熔融物を常法に従って繊維化し、集綿して、表3に示す化学組成の無機繊維を得た。

【 0 0 4 3 】

【 表 3 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
化学組成	74.0	73.8	73.8	77.3	74.0	73.7	74.0	75.7	61.1	67.8	81.2	51.7
SiO ₂	25.2	25.2	24.7	18.9	20.5	15.3	15.5	23.2	4.1	24.2	13.3	-
MgO	0.2	0.5	1.0	3.3	1.1	1.1	1.5	0.0	0.0	7.3	1.0	-
SrO	-	-	-	-	3.9	9.2	0.2	0.4	34.0	0.4	4.0	-
CaO	-	-	-	-	-	-	8.2	-	-	-	-	-
BaO	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.1	0.5	0.1	0.1	-
Fe ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	47.8
Al ₂ O ₃	66	66	67	69	71	77	76	66	94	71	73	-
アルカリ土類の 加重平均イオン半径(pm)	1.1	1.0	1.1	1.8	1.9	2.0	2.1	1.2	6.5	2.2	2.2	0.1
生理食塩水溶解率 (%)	0.8	0.8	0.9	1.1	1.0	1.3	1.3	0.9	4.7	1.5	1.4	0.0
蒸留水溶解率 (%)	3.0	3.1	3.1	2.6	3.3	3.4	3.3	4.5	溶解	10.1	2.0	3.5
加熱収縮率 (%) 1260°C-24時間	○	○	○	○	○	○	○	x	○	○	x	○
繊維化												

得られた議論について、まず、耐熱性の評価を行った。耐熱性の評価方法は次の通りであ

10

20

30

40

50

る。得られた各無機繊維200gを、0.04%澱粉溶液10リットル中で攪拌して分散させた後、脱水成形器により成形した(成形モールドを用いたいわゆる真空成形)。これを110で十分乾燥させた後、所定の寸法に切断し耐熱性評価用のプリフォームを作成した。このプリフォームを1260で24時間加熱し、加熱前後に寸法測定を行って収縮率を求めた。収縮率が小さいほど、繊維は耐熱性に優れている。

【0044】

次に、得られた繊維の生体溶解性と耐水性の評価を行った。溶解率の測定は、前述した繊維の溶解率(繊維の溶解による重量減少率)測定方法によって行い、得られた溶解率で繊維の評価を行った。生理食塩水中での溶解率が大きいほど、その繊維は生体溶解性に優れている。また、蒸留水中での溶解率が小さいほど、その繊維は耐水性に優れている。

10

【0045】

実施例および比較例の、耐熱性、生体溶解性および耐水性の評価結果を、溶融物の繊維化の容易性と併せて表3に示す。繊維化の容易性は、○が容易、×が困難を表す。

【0046】

また、表3内の「実施例」の記載は、対応する欄の無機繊維が本発明の権利範囲内にあることを示し、「比較例」の記載は、権利範囲外にあることを示している。

【0047】

実施例1~7は、いずれもMgO、SrO、SiO₂を含む組成であり、実施例5および6はさらにCaOを含み、実施例7はさらにCaO、BaOを含む無機繊維の例である。また、実施例1~7はいずれも、繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径が66~90pmの範囲内である。また、これらの繊維は、生理食塩水への溶解率が1%以上であった。また、蒸留水への溶解率は4%以下であり、蒸留水中での溶解実験終了後の繊維は膠結していなかった。従って、実施例1~7の無機繊維は、生体溶解性と耐水性という双方の特性に優れている。また、これらの繊維は、粘度調節剤としての機能を有するSrO成分を含むことによって、溶融物からの繊維化が容易であった。また、実施例1~7いずれの繊維も、SiO₂成分濃度が70重量%以上であり、耐熱性の評価では、1260で24時間加熱処理した際の加熱収縮率が3.5%以下であり、アルミナシリカ繊維と同水準であった。

20

【0048】

比較例1は、MgO SiO₂組成に、CaOを含む無機繊維の例である。生体溶解性および耐水性は優れているが、SrO成分を含んでいないため、温度変化による溶融物の粘度変化が顕著であり、繊維化が困難で、ごく少量しか繊維を得ることができなかった。また、少量得られた繊維は、収縮率が大きく、耐熱性は低かった。

30

【0049】

比較例2は、CaO SiO₂組成にMgOを含む無機繊維の例である。この繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径は90pmより大きい。この繊維は、生理食塩水への溶解率が大きく生体溶解性には優れていた。しかしながら、蒸留水への溶解率も大きく、蒸留水中での溶解実験終了後の繊維どうしの膠結が顕著であり、耐水性に劣っていた。また、SiO₂成分濃度が70重量%未満であり、耐熱性に乏しく、1260で24時間加熱後には溶融してしまった。

40

【0050】

比較例3は、MgO、SrO、SiO₂にCaOを含む組成の無機繊維の例である。この繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径は71pmで、66~90pmの範囲に入っているため、生理食塩水への溶解率が大きく生体溶解性に優れ、蒸留水への溶解率も小さく、耐水性にも優れていたが、SiO₂成分濃度が70重量%未満であり、耐熱性が著しく小さく、実用に耐えないものであった。

【0051】

比較例4は、CaO SiO₂組成にMgO、SrOを含む無機繊維の例である。比較例4では、SiO₂成分濃度が80重量%を超えているため溶融物の粘度が高く、繊維化が困難であり、ごく少量しか繊維を得ることができなかった。

50

【 0 0 5 2 】

比較例 5 は、耐熱性に優れたアルミナシリカ繊維である。蒸留水へ溶解せず、耐水性は良好であったが、同時に、生理食塩水へほとんど溶解せず、生体溶解性を有していなかった。

【 0 0 5 3 】

【 発明の効果 】

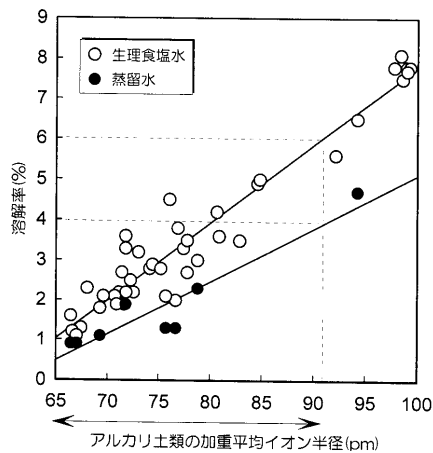
上述のように、本発明の無機繊維は、アルミナシリカ繊維と同水準の優れた耐熱性に加え、生体溶解性と耐水性という基本的に相反する 2 つの特性をバランス良く備えている。従って、本発明の無機繊維は、使用に際して、人の健康に対して影響が少なく、アルミナシリカ繊維と同等の耐火材として使用でき、かつ、水中での処理が可能であり、高温多湿地域において貯蔵・保管しても、その後に使用する際に何ら問題を生じることがない。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 無機繊維に含まれるアルカリ土類の加重平均イオン半径と、繊維の生理食塩水および蒸留水中での溶解率との関係を示すグラフである。

【 図 1 】



フロントページの続き

審査官 鈴木 正紀

- (56)参考文献 特表平10-504272(JP,A)
特開2001-180977(JP,A)
特開2001-259016(JP,A)
特開2002-029775(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 9/08-9/32

C03C 1/00-14/00