

明 細 書

発明の名称：

無機繊維、無機繊維製品、無機繊維製品の製造方法、無機繊維製造用組成物及び無機繊維の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、無機繊維、無機繊維製品、無機繊維製品の製造方法、無機繊維製造用組成物及び無機繊維の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ロックウールやグラスウールなどに代表される無機繊維は鉄鋼、石油、化学、電気、自動車、建材、航空宇宙など各産業界において耐火材、断熱材、シール材など、様々な用途で使用されており、必要不可欠な素材である。

[0003] 従来、鉄鋼スラグを配合したスラグ系ロックウールは、鉄鋼スラグに成分調整剤として珪石、珪砂、玄武岩等の天然石を加え、キューボラあるいは電気炉で熔融させ、熔融物を炉下部より流し出し、高速回転体に当てて繊維化するスピニング法や、圧縮空気により繊維化するブローイング法により繊維化され、製造されている。

[0004] 従来のロックウールは、加熱収縮率で示される耐熱性は、一般的なグラスウールより高いものの、800℃程度で熔融してしまっていた。そのため、従来のロックウールでは、酸化鉄を含む玄武岩や転炉スラグ等の配合割合を増やし、繊維中の酸化鉄の割合を増やす事で、耐熱性を高めていた（特許文献1及び特許文献2）。

[0005] しかし、ロックウール原料中の酸化鉄は、熔解時に一部が還元されてしまうため、熔解炉の底に金属鉄が堆積する。そのため、ロックウール原料中に鉄が多いと、定期的に金属鉄を抜き取る作業の頻度が高くなってしまう。この事はロックウールの時間生産性を低める事になるため、生産面では、ロックウール原料中の酸化鉄の配合割合を極力低くする必要があった。

[0006] そのような観点から、特許文献3には、35～45質量%のSiO₂と、1

0～15質量%の Al_2O_3 と、20～35質量%の CaO と、10～25質量%の MgO と、合計で2～10質量%の FeO 及び Fe_2O_3 と、を含有し、2価の Fe 原子及び3価の Fe 原子の合計に対する2価の Fe 原子のモル比を0.8以上とすることで、酸化鉄の含有量が少なくても、耐熱性が高いロックウールが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公平6－45472号公報

特許文献2：特公平6－65617号公報

特許文献3：国際公開第2012／176799号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献3に記載のロックウールは、2価の Fe と3価の Fe のモル比を所定の範囲内に調整する必要があり、選択可能な原料が制限されていた。したがって、ロックウールなどの無機繊維において、酸化鉄の含有量が少なくても、耐熱性が高く、原料の選択肢を広げつつ、より一層生産性を高めることが望まれていた。

[0009] また、ロックウールなどの無機繊維の耐熱性を向上させる観点から Fe 以外の遷移金属の化合物を添加する場合においても、同様に生産性の低下や選択可能な原料が制限されるという新規な課題があることを発明者らは見出した。

[0010] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、耐熱性が高く、原料の選択肢も広く、生産性が高い無機繊維、無機繊維製品、無機繊維製品の製造方法、無機繊維製造用組成物及び無機繊維の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、鋭意研究した結果、 SiO_2 と Al_2O_3 の合計に対する Ca

OとMgOの合計のモル比で表されるモル塩基度と、無機繊維に含まれる遷移金属化合物とSO₃の合計量と、を所定の範囲内とすることで耐熱性が高い無機繊維が得られることを新たに見出し、本発明をするに至った。

[0012] したがって、前記課題は、本発明に係る無機繊維によれば、遷移金属化合物とSO₃の合計量Qが0.5質量%以上、SiO₂とAl₂O₃の合計に対するCaOとMgOの合計のモル比(mol%(CaO+MgO)/mol%(SiO₂+Al₂O₃))で表されるモル塩基度Pが0.6以上であり、以下の式(1)： $-3.3 \times P + 5.1 \leq Q$ (1)を満たすことにより解決される。

[0013] このとき、前記遷移金属化合物は、Fe、Mn、Cu、Ni、Co、Zr、V、Nb、Mo、W、Yを含む群から選択される少なくとも1種の化合物であるとよい。

このとき、1110℃における加熱収縮率が14%以下であるとよい。

[0014] このとき、無機繊維が以下の組成を有するとよい。

SiO₂：25重量%～45重量%

Al₂O₃：5重量%～25重量%

CaO：15重量%～50重量%

MgO：3重量%～20重量%

遷移金属化合物：0.1重量%～14重量%

SO₃：0.1重量%～10重量%

[0015] このとき、以下の成分をさらに有するとよい。

Na₂O：0重量%～10重量%

K₂O：0重量%～10重量%

[0016] このとき、P₂O₅、Li₂O、Na₂O及びK₂Oを含む群から選択される少なくとも1種以上を含み、P₂O₅、Li₂O、Na₂O及びK₂Oの合計量が3重量%～10重量%であるとよい。

[0017] このとき、ロックウール、ストーンウール、スラグウール、ミネラルウール、グラスウール及びミネラルグラスウールからなる群より選択される少な

くとも1種以上であるとよい。

[0018] 前記課題は、本発明に係る無機繊維製品によれば、上記の無機繊維を含むことにより解決される。

このとき、無機繊維製品が断熱材又は耐火材であるとよい。

[0019] 前記課題は、本発明に係る無機繊維製品の製造方法によれば、上記の無機繊維を成形することにより解決される。

[0020] 前記課題は、本発明に係る無機繊維製造用組成物によれば、遷移金属化合物と SiO_3 の合計量 Q が0.5質量%以上、 SiO_2 と Al_2O_3 の合計に対する CaO と MgO の合計のモル比 $(\text{mol}\%(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{mol}\%(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3))$ で表されるモル塩基度 P が0.6以上であり、以下の式(1): $-3.3 \times P + 5.1 \leq Q(1)$ を満たすことにより解決される。

[0021] 前記課題は、本発明に係る無機繊維の製造方法によれば、上記の無機繊維製造用組成物を熔解し、次いで、繊維化することにより、無機繊維を得ることにより解決される。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、耐熱性が高く、原料の選択肢も広く、生産性が高い無機繊維、無機繊維製品、無機繊維製品の製造方法、無機繊維製造用組成物及び無機繊維の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]試験1の各サンプルのうち、1110℃における加熱収縮率が14%以下のもの(上図)、1110℃において熔融したもの(下図)を抽出して、モル塩基度 P を横軸に、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量 Q を縦軸にプロットしたグラフである。

[図2]試験1の各サンプルのうち、1110℃における加熱収縮率が12%以下のもの(上図)、収縮率が12%超のもの(下図)を抽出して、モル塩基度 P を横軸に、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量 Q を縦軸にプロットしたグラフである。

[図3]試験1の各サンプルのうち、1110℃における加熱収縮率が10%以下のもの（上図）、収縮率が10%超のもの（下図）を抽出して、モル塩基度Pを横軸に、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Qを縦軸にプロットしたグラフである。

[図4]試験1の各サンプルのうち、モル塩基度Pが1.4のものを抽出して、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Qを横軸に、結晶化ピーク温度を縦軸にプロットしたグラフである。

[図5]試験1の各サンプルのうち、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Qが4.2質量%のものを抽出して、モル塩基度Pを横軸に、結晶化ピーク温度を縦軸にプロットしたグラフである。

[図6]試験1の各サンプルの結晶化ピーク温度を横軸に、1110℃における加熱収縮率を縦軸にプロットしたグラフである。

[図7]試験2の各無機繊維サンプルについて、モル塩基度Pを横軸に、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Qを縦軸にプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施形態（以下、本実施形態）について、図1乃至図7を参照しながら説明する。本実施形態は、無機繊維、無機繊維製品、無機繊維製品の製造方法、無機繊維製造用組成物及び無機繊維の製造方法の発明に関するものである。

[0025] <定義>

本願明細書において、○重量%～△重量%は、○重量%以上△重量%以下を意味する。

本願明細書において、各成分の含有量は、酸化物換算で表記され、蛍光X線分析（XRF）によって測定することが可能である。ここで、各成分の含有量が酸化物換算で表記されとしても、必ずしも各成分が酸化物として含有されている必要はない。例えば、各成分（SやFe）が酸化物（ SO_3 や Fe_2O_3 ）として含まれるのではなく、各成分同士が硫化物（FeS）のように化合物の形態で含まれていてもよい。

[0026] <無機繊維及び無機繊維製造用組成物>

本実施形態の無機繊維（鉱物繊維）は、主に珪石、安山岩等の各種天然鉱物、クレー、スラグ及びガラスなどの原料若しくは、これらを砕いたものから製造される繊維状物質である。無機繊維としては、ロックウール、ストーンウール、スラグウール、ミネラルウール、グラスウール、及びミネラルグラスウールからなる群より選択される少なくとも1種以上が例示される。本実施形態の無機繊維は、耐熱性の観点からロックウール又はスラグウールであると好適である。

[0027] ここで、無機繊維製造用組成物とは、無機繊維を製造する際の原料となる組成物であり、その状態は、特に限定されず、各成分が混合した固化物として存在しているである状態、各成分が熔融した状態、各成分が粉末として存在している状態などが例示される。

[0028] 本実施形態の無機繊維及び無機繊維製造用組成物は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 等の遷移金属化合物、 SO_3 を必須成分として含有しており、遷移金属化合物と SO_3 の合計量 Q が0.5質量%以上、 SiO_2 と Al_2O_3 の合計に対する CaO と MgO の合計のモル比（ $\text{mol}\%$ （ $\text{CaO} + \text{MgO}$ ）/ $\text{mol}\%$ （ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ））で表されるモル塩基度 P が0.6以上であり、以下の式（1）： $-3.3 \times P + 5.1 \leq Q$ （1）又は以下の式（1'）： $-3.3 \times P + 5.1 < Q$ （1'）を満たす。

[0029] また、無機繊維及び無機繊維製造用組成物は、遷移金属化合物と SO_3 の合計量 Q が0.5質量%以上、モル塩基度 P が0.6以上であり、以下の式（2）： $-7.5 \times P + 11.0 \leq Q$ （2）又は以下の式（2'）： $-7.5 \times P + 11.0 < Q$ （2'）を満たすと好適である。

[0030] さらに、無機繊維及び無機繊維製造用組成物は、遷移金属化合物と SO_3 の合計量 Q が2.5質量%以上、モル塩基度 P が0.6以上であり、以下の式（3）： $-6.7 \times P + 11.9 \leq Q$ （3）又は以下の式（2'）： $-6.7 \times P + 11.9 < Q$ （3'）を満たすとより好適である。

[0031] （遷移金属化合物と硫黄の含有量（ Q ））

遷移金属化合物と硫黄（ S O_3 ）の合計の含有量Qが、無機繊維の耐熱性に重要な役割を果たす。本実施形態の無機繊維及び無機繊維製造用組成物では、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Q（質量％）の下限値は、無機繊維に含まれる成分の合計を100質量％としたときに、耐熱性の観点から0.5質量％以上、好ましくは、1.0質量％以上、より好ましくは2.5質量％以上である。

[0032] ここで、原料中の遷移金属化合物は、熔解時に一部が還元されて熔解炉の底に金属として堆積してしまうため、遷移金属化合物の量を低く抑えることが好ましい。また、ロックウールを繊維化する際に、硫黄が多いと、装置に用いられている鉄分が侵食されてしまうため、硫黄の量を低く抑えることが好ましい。

[0033] 具体的には、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Q（質量％）の上限値は、生産性の観点から、15質量％以下、好ましくは、12質量％以下、より好ましくは10質量％以下である。

[0034] （モル塩基度（P））

モル塩基度Pは、 S i O_2 と $\text{A l}_2\text{O}_3$ の合計に対する C a O と M g O の合計のモル比（ $\text{m o l} \% (\text{C a O} + \text{M g O}) / \text{m o l} \% (\text{S i O}_2 + \text{A l}_2\text{O}_3)$ ）で表される。具体的には、モル塩基度Pは、ロックウールに含まれる成分のモル比の合計を100 $\text{m o l} \%$ としたときに、 C a O と M g O の合計（ $\text{m o l} \%$ ）を、 S i O_2 と $\text{A l}_2\text{O}_3$ の合計（ $\text{m o l} \%$ ）で除して得られる。なお、その他の微量成分（不可避的不純物に相当）が含まれる場合には、モル比の計算では、当該その他の微量成分を除いて計算をするものとする。

[0035] モル塩基度Pは、無機繊維のガラス骨格を形成する S i O_2 と $\text{A l}_2\text{O}_3$ と、無機繊維の骨格を分断する C a O と M g O の割合であり、無機繊維の骨格の安定性の指標である。本実施形態のロックウールでは、モル塩基度Pが0.4～2.0、好ましくは、0.5～1.7、より好ましくは0.6～1.6である。

[0036] モル塩基度Pが低いと、無機繊維製造用組成物の粘性が高くなりすぎ、適

切に溶解しなくなり、生産性が低下してしまう。なお、モル塩基度 P が高いと、ガラス骨格が不安定となり、加熱されたときに原子が移動して結晶化しやすいため、添加する遷移金属化合物が少量であっても、耐熱性が良好なものとなる。なお、モル塩基度 P が高すぎると、結晶化が起これやすく脆化してしまう可能性があるため、上記の数値範囲内とすることが好ましい。

[0037] 本実施形態の無機繊維及び無機繊維製造用組成物において、遷移金属化合物は、 Fe 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Y を含む群から選択される少なくとも1種の化合物である。 Fe 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Y の化合物は、無機繊維の製造工程において、硫黄と反応して硫化物(FeS 、 MnS 、 CuS 、 NiS 、 CoS など)を形成する。

[0038] 無機繊維及び無機繊維製造用組成物は、例えば、以下の組成を有するが、この組成に限定されるものではない。

SiO_2 : 25重量%~45重量%、好ましくは25重量%~40重量%

Al_2O_3 : 5重量%~25重量%、好ましくは7重量%~20重量%

CaO : 15重量%~50重量%、好ましくは20重量%~46重量%

MgO : 3重量%~20重量%、好ましくは5重量%~15重量%

遷移金属化合物(Fe_2O_3 や MnO など) : 0.1重量%~14重量%、
好ましくは1重量%~12重量%

Na_2O : 0重量%~10重量%、好ましくは0重量%~5重量%、より好ましくは0重量%~3重量%、更に好ましくは0重量%~2重量%

K_2O : 0重量%~10重量%、好ましくは0重量%~5重量%、より好ましくは0重量%~3重量%、更に好ましくは0重量%~2重量%

SO_3 : 0.1重量%~10重量%、好ましくは0.5重量%~6.1重量%

[0039] このとき、アルカリ金属又はリンによる粘度調整を行っても良い。具体的には、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O を含む群から選択される少なくとも1種以上を含み、生産性の観点から、酸化物換算で $P_2O_5 + Li_2O + Na_2O$

O + K₂Oの含有量を3重量%～10重量%と多くすることで、熔融粘度を調整することも可能である。

[0040] (結晶化ピーク温度)

本実施形態の無機繊維及び無機繊維製造用組成物は、結晶化ピーク温度が920℃以下、好ましくは900℃以下、より好ましくは895℃以下である。ここで、結晶化ピーク温度とは、無機繊維を構成する成分が結晶化する際の温度であり、例えば、示差熱分析装置(DTA)や示差走査熱量測定(DSC)によって、昇温時の発熱ピークの値から求めることができる。本実施形態において、結晶化ピーク温度は、例えば、DTA(示差熱分析装置)を用い、昇温速度20℃/分で1000℃まで加熱した際の発熱ピーク温度として定義することができる。

[0041] 本実施形態の無機繊維及び無機繊維製造用組成物は、軟化変形する温度(軟化点)が結晶化ピーク温度よりも高くなっている。つまり、無機繊維が加熱によって軟化変形するよりも前に、微結晶が存在することになるため、軟化が進行せず、高温にさらされても繊維の湾曲・融着が生じない。

[0042] ここで、軟化点とは、無機繊維及び無機繊維製造用組成物が顕著に軟化変形し始める温度であり、例えば、JIS R 3103-1:2001に規定される方法により測定して求めることが可能である。

[0043] (加熱収縮率)

本実施形態の無機繊維製造用組成物の加熱収縮率は、実施例記載の方法で測定したとき、1110℃の加熱後において、14%以下、好ましくは12%以下、より好ましくは11%以下、さらに好ましくは10%以下である。

[0044] (耐熱性発現のメカニズム)

無機繊維の繊維表面には、表面をできるだけ小さくしようとする表面張力が働いている。繊維が軟化して変形可能な状態になると、表面張力の影響で繊維が太くなったり、変形したりする。さらに繊維の軟化が進行すると繊維交点が融着して、最終的には熔融する。無機繊維及び無機繊維断熱材の耐熱性は、繊維形態が変化せずに繊維間に空隙を持つ断熱材としての形状を維持

可能な温度が高い程、優れたものとなる。

[0045] 無機繊維は、未加熱の状態は非晶質である。ここで、非晶質とは、結晶のように原子が規則的な配列を持たない状態であり、結晶質とは、物質を構成する原子が空間的に規則性を持ち、隣りあう原子と3次元で周期的に配列しており、安定な構造である。

[0046] 非晶質のガラスは、室温から加熱すると軟化変形するが、結晶化ガラスと呼ばれる特殊な組成のガラスは、軟化変形する温度に到達する前に、状態が非晶質から結晶質に変化し始めるため、軟化変形することなく、微結晶の凝集体に変化する。

[0047] したがって、無機繊維の湾曲・融着は、軟化変形する前に結晶質状態が存在するか否かが重要であることに、本発明者らは着目した。具体的には、本実施形態の無機繊維では、モル塩基度P及び遷移金属化合物と硫黄（ S O_3 ）の合計の含有量Qの値が、上記の所定範囲内にあることで、加熱によって軟化変形する前に微結晶が存在することで軟化が進行せず、 1100°C 以上の高温にさらされても繊維の湾曲・融着が起きない。

[0048] <無機繊維の製造方法>

本実施形態に係る無機繊維の製造方法は、上述の無機繊維の組成と同様の組成の無機繊維製造用組成物（無機繊維原料）を用いる以外は、従来、無機繊維の製造に用いられている公知の方法を利用することができる。

[0049] 本実施形態に係る無機繊維の製造方法は、無機繊維製造用組成物を熔解し（熔解工程）、次いで、繊維化する（繊維化工程）ことにより、無機繊維を得ることを特徴とする。より詳細には、本発明の無機繊維の製造方法は、無機繊維製造用組成物を、キューポラ、電気炉等で熔解し、次いで、スピニング、ブローイング等により繊維化して、無機繊維を得る。

[0050] 無機繊維の製造を電気炉用いて行う場合、キューポラよりも原料の幅が広がるため、好適である。電気炉を用いる場合には、送風を行わないため、無機繊維中に硫黄成分が含まれやすくなる。また、キューポラは、熱源及び還元剤としてコークスを用いて、粉体に送風する。環境保護の観点から、キュー

ーポラには、脱硫装置が備え付けられている。本実施形態の無機繊維の製造方法では、遷移金属化合物を硫黄と反応させて硫化物とするため、環境中に硫黄成分が放出されることが抑制される。

[0051] <無機繊維製品の製造方法>

本実施形態の無機繊維は、集綿室で集綿され、用途に応じて解繊・粒状化して粒状綿にしたり、バインダーを添加して硬化炉で固め、所定の密度・厚さに調整して、ボード状、マット状、フェルト状、ブランケット状、帯状、筒状などの無機繊維製品（成形品、二次製品）に加工される。

[0052] <無機繊維製品>

本実施形態の無機繊維から、様々な無機繊維製品（二次製品）を得ることができる。例えば、バルク、ブランケット、ブロック、ロープ、ヤーン、紡織品、界面活性剤を塗布した無機繊維、ショット（未繊維化物）を低減または取り除いたショットレスバルクや、水等の溶媒を使用し製造するボード、モールド、ペーパー、フェルト、コロイダルシリカを含浸したウェットフェルト等の定形品が得られる。また、それら定形品をコロイド等で処理した定形品が得られる。また、水等の溶媒を使用し製造する不定形材料（マスチック、キャスト、コーティング材等）も得られる。また、これら定形品、不定形品と各種発熱体を組み合わせた構造体も得られる。

[0053] 本実施形態の無機繊維の具体的な用途として、鉄骨等を保護する耐火被覆材、各種建造物の断熱材、各種配管等のカバー材、熱処理装置、工業窯炉や焼却炉等の炉における目地材、耐火タイル、断熱レンガ、鉄皮、モルタル耐火物等の隙間を埋める目地材、シール材、パッキング材、クッション材、断熱材、耐火材、防火材、保温材、保護材、被覆材、ろ過材、フィルター材、絶縁材、充填材、補修材、耐熱材、不燃材、防音材、吸音材、摩擦材（例えばブレーキパット用添加材）、ガラス板・鋼板搬送用ロール、自動車触媒担体保持材、各種繊維強化複合材料（例えば繊維強化セメント、繊維強化プラスチック等の補強用繊維、耐熱材、耐火材の補強繊維、接着剤、コート材等の補強繊維）等が例示される。

実施例

[0054] 以下、具体的実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0055] <サンプルの作製>

表1～表4に示す組成で、試薬類を混合した（合計60～65g）。このとき、炭素（2～3g）を添加した。混合した試薬類をるつぽに入れ、電気炉で1500℃に加熱をして、熔融させた。1500℃まで昇温させ15～30分保持した後、熔融物を水に投入することで急冷、ガラス化させた。急冷して得られたガラスを乳鉢及びボールミルで粉碎し、300～400kgの荷重を掛けて一軸プレス成型することでペレット、すなわち無機繊維製造用組成物（サイズφ7mm×17mm）を作製した。

[0056] <試験1：耐熱性及び結晶化ピーク温度の評価>

（耐熱性）

耐熱性の評価としてサンプルの加熱収縮率を測定した。具体的には、サンプルを電気炉内に設置し、ISO834の加熱曲線を模擬した昇温速度に沿って1110℃まで加熱した。各サンプルの径を加熱前後で測定し、その寸法変化により収縮率を測定した。具体的には、加熱収縮率（％）＝（加熱前のサンプル径－加熱後のサンプル径）／加熱前のサンプル径×100で算出した。

[0057] 以下の議論では、前記の加熱条件で加熱した場合に、サンプルのペレットが熔融せずに適正に収縮率が測定できるものを耐熱性があると判断することにした。

[0058] （結晶化ピーク温度）

サンプルの結晶化ピーク温度は、DTA（示差熱分析装置）を用い、昇温速度20℃／分で1000℃まで加熱した際の発熱ピーク温度により求めた。

[0059] （試験1の結果）

試験1の結果を表1～表4及び図1～図6に示す。なお、以下に示す各表

において、組成（質量％）の欄には、微量成分（不可避免の不純物に相当）を「その他」としてまとめて表記し、組成（mol％）の欄では「その他」成分を除いて計算を行っている。

[0060]

[表1]

	組成(質量%)										組成(mol%)										物性			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	その他	Fe ₂ O ₃ +SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	モル塩基度	収縮率(%)	結晶化温度(℃)	
実施例1	30.7	14.6	40.9	8.3	3.0	0.3	0.4	0.7	1.0	0.1	4.0	31.2	8.7	44.5	12.6	1.2	0.3	0.3	0.5	0.7	1.4	4.2	—	—
実施例2	28.5	15.0	45.8	7.7	0.7	0.0	0.4	0.9	0.6	0.4	1.3	28.5	8.9	49.2	11.5	0.3	0.0	0.3	0.7	0.4	1.6	10.6	—	—
実施例3	33.8	12.3	43.4	7.5	0.2	0.0	0.3	1.3	0.8	0.4	1.0	33.5	7.2	46.1	11.0	0.1	0.0	0.2	0.9	0.6	1.4	11.2	—	—
実施例4	32.6	13.5	42.4	7.4	0.9	0.3	0.6	1.0	0.9	0.4	1.8	32.6	7.9	45.6	11.1	0.4	0.3	0.4	0.8	0.7	1.4	11.5	895	—
実施例5	33.4	11.8	42.2	7.8	1.5	0.0	0.6	1.1	1.2	0.4	2.7	33.4	6.9	45.2	11.6	0.6	0.0	0.4	0.8	0.9	1.4	11.6	—	—
実施例6	32.4	12.9	42.6	7.6	0.9	0.3	0.6	1.0	1.4	0.4	2.3	32.4	7.6	45.7	11.3	0.3	0.3	0.4	0.8	1.1	1.4	11.3	—	—
実施例7	31.4	14.1	42.5	7.7	1.1	0.3	0.6	0.7	1.4	0.4	2.4	31.5	8.3	45.6	11.6	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	1.4	10.8	—	—
実施例8	25.7	16.0	44.5	8.1	2.6	0.3	0.5	1.0	1.0	0.3	3.6	26.2	9.6	48.5	12.3	1.0	0.3	0.3	0.8	0.8	1.7	7.4	—	—
実施例9	41.4	12.9	33.8	6.5	2.2	0.2	0.6	0.9	1.1	0.3	3.3	42.2	7.8	36.9	9.9	0.9	0.2	0.4	0.7	0.8	0.9	14.0	—	—
実施例10	26.0	13.3	45.7	8.5	2.0	0.3	0.5	1.0	2.3	0.4	4.2	26.1	7.8	49.2	12.8	0.7	0.3	0.3	0.8	1.7	1.8	2.6	795	—
実施例11	26.2	15.1	44.2	8.4	3.0	0.3	0.5	0.8	1.1	0.3	4.1	26.6	9.1	48.1	12.7	1.1	0.3	0.3	0.6	0.9	1.7	5.0	—	—
実施例12	32.1	12.5	40.8	8.1	1.8	0.2	0.5	0.9	2.7	0.4	4.5	32.3	7.4	43.9	12.1	0.7	0.2	0.3	0.7	2.1	1.4	9.4	—	—
実施例13	30.9	12.0	41.6	7.3	1.1	0.2	0.6	1.1	4.7	0.4	5.8	31.2	7.1	45.0	11.0	0.4	0.2	0.4	0.8	3.5	1.5	5.0	—	—
実施例14	33.3	12.5	40.6	8.2	0.5	0.3	0.4	0.9	3.0	0.4	3.5	33.2	7.4	43.4	12.1	0.2	0.3	0.3	0.7	2.2	1.4	7.4	—	—
実施例15	32.4	11.4	41.3	7.8	0.7	0.2	0.5	1.1	4.2	0.3	4.9	32.4	6.7	44.3	11.6	0.3	0.2	0.3	0.8	3.1	1.4	5.8	—	—
実施例16	31.6	12.0	40.3	7.7	2.7	0.3	0.5	0.9	2.6	1.4	5.2	32.3	7.2	44.2	11.8	1.0	0.3	0.3	0.7	2.0	1.4	9.2	—	—
実施例17	31.9	12.5	41.7	7.8	0.7	0.2	0.5	0.9	3.3	0.4	4.0	32.0	7.4	44.7	11.6	0.3	0.2	0.3	0.7	2.5	1.4	8.3	—	—
実施例18	31.1	12.1	43.3	7.6	0.8	0.3	0.5	0.9	3.1	0.4	3.9	31.1	7.1	46.3	11.4	0.3	0.3	0.3	0.7	2.3	1.5	7.3	—	—
実施例19	31.3	13.7	40.2	7.9	4.0	0.3	0.5	0.7	0.9	0.3	4.9	32.0	8.3	44.0	12.1	1.6	0.3	0.3	0.6	0.7	1.4	9.3	—	—
実施例20	32.0	12.8	41.4	7.8	2.9	0.0	0.5	0.9	1.3	0.4	4.2	32.4	7.6	44.8	11.7	1.1	0.0	0.3	0.7	1.0	1.4	7.6	887	—
実施例21	31.4	12.9	38.7	7.5	5.6	0.3	0.5	0.8	1.8	0.5	7.4	32.5	7.9	43.0	11.5	2.2	0.3	0.3	0.6	1.4	1.3	2.0	—	—
実施例22	33.1	11.0	41.9	7.7	0.6	0.3	0.5	1.1	3.4	0.4	4.1	33.0	6.4	44.6	11.5	0.2	0.3	0.3	0.8	2.6	1.4	6.6	—	—
実施例23	31.7	12.3	40.3	7.7	0.7	0.3	0.5	0.9	5.1	0.4	5.8	31.9	7.3	43.5	11.5	0.3	0.3	0.3	0.7	3.8	1.4	4.8	—	—
実施例24	30.5	12.4	39.9	7.9	2.8	0.3	0.5	1.0	4.3	0.4	7.1	31.0	7.5	43.4	12.0	1.1	0.3	0.3	0.8	3.3	1.4	2.0	857	—
実施例25	29.3	14.9	39.3	7.7	2.9	0.3	0.5	1.0	3.5	0.4	6.4	30.2	9.1	43.4	11.8	1.1	0.3	0.3	0.8	2.7	1.4	2.8	—	—
実施例26	29.7	16.2	37.0	6.4	2.6	0.3	0.5	0.9	6.1	0.4	8.6	31.1	10.0	41.5	10.0	1.0	0.3	0.3	0.7	4.8	1.3	2.2	—	—
実施例27	38.2	13.9	30.9	6.4	2.5	0.3	0.5	1.0	5.9	0.3	8.5	39.8	8.5	34.4	10.0	1.0	0.3	0.4	0.8	4.6	0.9	3.8	—	—
実施例28	38.6	15.1	30.0	6.1	2.9	0.3	0.5	0.7	5.3	0.4	8.2	40.5	9.4	33.7	9.5	1.2	0.3	0.4	0.6	4.2	0.9	4.5	—	—
実施例29	33.0	13.8	37.4	7.1	4.9	0.3	0.6	0.9	1.5	0.4	6.5	34.2	8.4	41.6	10.9	1.9	0.3	0.4	0.7	1.2	1.2	9.9	—	—
実施例30	33.5	14.0	37.1	7.1	1.2	0.3	0.6	0.9	4.9	0.4	6.1	34.3	8.4	40.7	10.7	0.5	0.3	0.4	0.7	3.8	1.2	9.2	—	—

[0061] [表2]

	組成(質量%)										組成(mol%)										物性			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	その他	Fe ₂ O ₃ +SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	モル塩基度	収縮率 (%)	結晶化温度 (℃)	
実施例31	34.2	14.2	37.9	7.0	1.3	0.3	0.6	0.7	3.5	0.3	4.8	34.8	8.5	41.3	10.7	0.5	0.3	0.4	0.6	2.7	1.2	9.8	-	-
実施例32	35.4	15.1	39.0	5.9	1.3	0.3	0.6	0.9	1.2	0.4	2.5	36.2	9.1	42.7	9.0	0.5	0.3	0.4	0.7	0.9	1.1	12.5	-	-
実施例33	33.5	9.9	41.4	8.1	0.1	0.2	0.5	1.1	4.7	0.4	4.8	33.1	5.8	43.9	12.0	0.0	0.2	0.3	0.8	3.5	1.4	2.3	-	-
実施例34	34.5	11.4	39.9	6.9	0.8	0.3	0.6	1.1	2.7	0.5	3.6	35.9	6.7	42.8	10.3	0.3	0.3	0.4	0.8	2.1	1.2	10.9	-	-
実施例35	29.5	13.9	39.8	7.6	1.6	0.3	0.5	1.0	5.4	0.4	7.1	30.1	8.4	43.5	11.6	0.6	0.3	0.3	0.8	4.2	1.4	3.4	-	-
実施例36	40.7	14.9	33.7	5.7	1.1	0.2	0.6	0.9	1.7	0.4	2.8	41.8	9.0	37.0	8.7	0.4	0.2	0.4	0.7	1.3	0.9	13.6	-	-
実施例37	34.4	9.9	42.5	7.4	0.1	0.3	0.6	0.8	3.7	0.4	3.7	34.0	5.7	45.0	10.9	0.0	0.3	0.4	0.6	2.7	1.4	4.3	-	-
実施例38	35.7	11.6	39.5	7.1	0.5	0.3	0.6	1.1	3.2	0.4	3.7	35.8	6.9	42.4	10.5	0.2	0.3	0.4	0.8	2.4	1.2	11.2	-	-
実施例39	29.5	13.2	41.3	7.7	1.3	0.2	0.5	0.8	5.1	0.3	6.4	29.9	7.9	44.8	11.7	0.5	0.2	0.3	0.6	3.9	1.5	3.0	-	-
実施例40	28.3	15.3	41.4	8.1	4.4	0.2	0.5	0.9	0.5	0.4	4.8	29.1	9.3	45.6	12.4	1.7	0.2	0.3	0.7	0.4	1.5	9.2	-	-
実施例41	32.3	12.7	42.7	7.5	0.7	0.3	0.6	1.0	1.8	0.4	2.5	32.2	7.4	45.7	11.2	0.3	0.3	0.4	0.7	1.3	1.4	11.2	-	-
実施例42	36.6	13.4	36.0	6.8	1.4	0.2	0.6	0.9	3.8	0.4	5.1	37.3	8.1	39.3	10.4	0.5	0.2	0.4	0.7	2.9	1.1	10.0	-	-
実施例43	36.6	12.6	37.2	7.2	1.8	0.3	0.6	0.9	2.4	0.3	4.2	37.1	7.5	40.3	10.9	0.7	0.3	0.4	0.7	1.8	1.1	11.5	-	-
実施例44	36.0	13.3	37.2	7.1	2.7	0.3	0.6	0.8	1.7	0.4	4.4	36.7	8.0	40.6	10.8	1.0	0.3	0.4	0.6	1.3	1.1	10.7	-	-
実施例45	33.4	9.4	42.5	7.4	4.1	0.4	0.5	0.9	1.0	0.4	5.1	33.5	5.6	45.8	11.1	1.5	0.3	0.3	0.7	0.8	1.5	8.8	-	-
実施例46	36.8	7.7	42.4	8.0	1.3	0.2	0.3	0.7	2.3	0.4	3.6	36.0	4.5	44.6	11.6	0.5	0.2	0.2	0.5	1.7	1.4	8.5	-	-
実施例47	29.3	15.6	43.7	6.7	0.9	0.0	0.3	0.9	2.3	0.4	3.2	29.8	9.3	47.5	10.1	0.4	0.0	0.2	0.7	1.8	1.5	4.8	-	-
実施例48	30.6	14.6	42.1	7.5	1.0	0.2	0.3	1.0	2.4	0.3	3.4	30.9	8.7	45.6	11.3	0.4	0.2	0.2	0.7	1.8	1.4	9.3	-	-
実施例49	32.0	13.2	41.9	7.7	1.3	0.0	0.3	0.9	2.2	0.6	3.6	32.2	7.8	45.2	11.5	0.5	0.0	0.2	0.7	1.7	1.4	9.5	890	-
実施例50	30.3	14.5	46.4	4.3	0.6	0.0	0.2	0.8	2.4	0.3	3.0	30.9	8.7	50.7	6.6	0.2	0.0	0.2	0.6	1.8	1.4	8.0	-	-
実施例51	29.0	14.6	46.2	4.6	2.0	0.1	0.3	0.8	1.9	0.4	3.9	29.8	8.9	50.8	7.1	0.8	0.1	0.2	0.6	1.5	1.5	3.2	-	-
実施例52	29.9	14.9	46.3	4.6	0.9	0.0	0.2	0.9	2.0	0.4	2.9	30.5	9.0	50.6	7.0	0.4	0.0	0.1	0.7	1.5	1.5	3.7	-	-
実施例53	27.3	19.4	41.4	7.7	0.4	0.0	0.2	0.8	2.4	0.3	2.8	28.0	11.7	45.5	11.7	0.2	0.0	0.1	0.6	1.9	1.4	7.1	-	-
実施例54	30.5	14.4	46.0	4.0	1.7	0.0	0.2	0.9	2.0	0.3	3.7	31.3	8.7	50.6	6.1	0.7	0.0	0.2	0.7	1.5	1.4	5.6	-	-
実施例55	25.9	20.6	39.7	6.6	4.1	0.2	0.2	0.9	1.6	0.3	5.7	27.4	12.8	45.1	10.4	1.6	0.2	0.2	0.7	1.3	1.4	6.4	-	-
実施例56	35.3	17.3	36.0	6.0	1.2	0.2	0.3	0.8	2.4	0.4	3.7	36.5	10.6	39.9	9.3	0.5	0.2	0.2	0.7	1.9	1.0	11.2	-	-
実施例57	33.0	18.4	39.2	3.4	2.5	0.0	0.3	0.8	2.0	0.4	4.5	34.9	11.5	44.5	5.4	1.0	0.0	0.2	0.7	1.6	1.1	11.8	-	-
実施例58	35.9	15.9	39.4	3.1	1.9	0.2	0.3	0.8	2.0	0.3	3.9	37.5	9.8	44.1	4.8	0.7	0.2	0.2	0.7	1.6	1.0	11.6	-	-
実施例59	35.3	16.6	39.1	3.3	1.8	0.2	0.3	0.9	2.1	0.3	3.9	37.0	10.3	43.9	5.1	0.7	0.2	0.2	0.7	1.6	1.0	11.3	-	-
実施例60	32.9	17.0	40.9	3.5	1.7	0.2	0.3	1.0	2.2	0.4	3.9	34.4	10.5	45.8	5.5	0.7	0.2	0.2	0.8	1.7	1.1	10.9	-	-
実施例61	32.7	17.2	41.2	3.3	1.9	0.2	0.3	0.7	2.2	0.3	4.1	34.3	10.7	46.2	5.1	0.7	0.2	0.2	0.5	1.7	1.1	11.6	-	-
実施例62	31.7	16.4	40.8	5.9	1.2	0.0	0.3	1.0	2.3	0.3	3.5	32.6	10.0	45.0	9.0	0.5	0.0	0.2	0.8	1.8	1.3	10.6	-	-

[0062] [表3]

	組成(質量%)										組成(mol%)										物性					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MnO	その他	Fe ₂ O ₃ +MnO+SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MnO	モル塩基度	収縮率(%)	結晶化温度(℃)	
実施例63	29.6	14.1	38.4	7.9	1.9	0.2	0.3	0.5	1.8	5.3	0.0	9.0	30.2	8.4	41.9	12.0	0.7	0.2	0.2	0.4	1.3	4.6	1.4	0.9	—	—
実施例64	31.9	13.0	41.2	8.2	0.3	0.0	0.3	1.0	2.0	2.1	0.0	4.5	31.8	7.6	44.0	12.1	0.1	0.0	0.2	0.7	1.5	1.8	1.4	7.0	—	—
実施例65	30.5	13.9	39.2	7.9	1.9	0.2	0.3	0.8	2.1	3.3	0.1	7.3	31.0	8.3	42.6	11.9	0.7	0.2	0.2	0.6	1.6	2.8	1.4	1.9	—	—
実施例66	30.2	16.1	36.5	6.6	1.4	0.2	0.4	0.8	2.3	5.4	0.0	9.1	31.3	9.9	40.5	10.1	0.5	0.2	0.3	0.6	1.8	4.8	1.2	4.0	—	—
実施例67	31.3	15.7	37.4	6.9	1.9	0.0	0.3	1.0	2.2	3.2	0.0	7.3	32.2	9.6	41.3	10.7	0.7	0.0	0.2	0.8	1.7	2.8	1.2	7.8	—	—
比較例1	42.4	12.2	35.0	6.5	1.2	0.3	0.6	0.7	0.8	—	0.3	1.9	42.7	7.3	37.8	9.7	0.4	0.3	0.4	0.5	0.6	—	0.9	熔融	—	—
実施例68	34.3	15.5	26.9	8.2	11.3	1.6	1.0	0.7	0.3	—	0.3	11.6	37.4	10.0	31.4	13.3	4.6	1.6	0.7	0.6	0.2	—	0.9	1.6	—	—
実施例69	36.9	16.2	21.1	8.9	13.8	1.7	0.9	0.1	0.1	—	0.3	13.9	41.0	10.6	25.1	14.7	5.8	1.8	0.6	0.1	0.1	—	0.8	1.8	—	—
実施例70	36.9	11.7	32.3	5.3	9.8	1.1	0.8	0.7	0.2	1.1	0.2	11.1	39.7	7.4	37.2	8.4	4.0	1.1	0.6	0.5	0.2	1.0	1.0	3.2	—	—
実施例71	35.6	13.5	33.8	5.6	6.7	1.4	0.8	0.9	0.3	1.4	0.0	8.4	37.7	8.4	38.2	8.8	2.6	1.4	0.5	0.7	0.2	1.3	1.0	4.9	—	—
実施例72	31.6	14.1	36.5	6.9	7.1	0.3	0.5	1.2	1.4	—	0.3	8.6	33.3	8.8	41.3	10.8	2.8	0.3	0.4	0.9	1.1	—	1.2	5.3	—	—
実施例73	29.6	13.4	38.8	7.4	0.7	0.0	0.3	0.6	2.5	6.6	0.1	9.8	30.0	8.0	42.2	11.3	0.3	0.0	0.2	0.5	1.9	5.7	1.4	1.3	—	—
実施例74	30.3	16.5	36.8	6.1	0.8	0.2	0.3	1.0	1.5	6.4	0.0	8.6	31.4	10.1	40.9	9.4	0.3	0.2	0.2	0.8	1.1	5.6	1.2	3.3	—	—
比較例2	40.0	13.0	38.1	6.2	1.2	0.2	0.3	1.0	0.0	—	0.0	1.2	40.3	7.7	41.1	9.2	0.5	0.1	0.2	0.8	0.0	—	1.0	熔融	—	—
比較例3	31.1	23.0	36.9	6.4	1.2	0.2	0.3	0.9	0.0	—	0.0	1.2	32.6	14.2	41.5	10.0	0.5	0.2	0.2	0.7	0.0	—	1.1	熔融	—	—

[0063] [表4]

組成(質量%)																				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	その他	CuO	NiO	CoO	ZrO ₂	V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	MoO ₂	WO ₂	Y ₂ O ₃	遷移金属 酸化物 +SO ₃	
実施例75	30.4	13.4	39.1	7.8	1.7	0.0	0.3	0.7	2.8	0.3	3.5	—	—	—	—	—	—	—	—	8.0
実施例76	32.4	15.0	41.2	7.5	0.5	0.1	0.3	0.8	1.2	0.0	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	2.7
実施例77	30.2	17.2	39.6	10.8	0.1	0.2	0.3	0.9	0.3	0.1	—	—	0.4	—	—	—	—	—	—	0.8
実施例78	32.5	16.4	36.4	5.8	2.0	0.2	0.2	0.8	1.4	0.4	—	—	4.0	—	—	—	—	—	—	7.3
実施例79	31.0	14.7	38.8	5.7	2.0	0.2	0.3	0.9	2.0	0.3	—	—	—	4.1	—	—	—	—	—	8.1
実施例80	44.1	10.0	18.8	17.3	1.8	0.0	0.3	0.9	1.7	0.0	—	—	—	—	5.1	—	—	—	—	8.6
実施例81	31.8	13.9	38.0	6.9	2.0	0.2	0.3	0.8	1.7	0.3	—	—	—	—	—	4.1	—	—	—	7.8
実施例82	32.1	13.5	38.9	7.3	2.0	0.2	0.3	0.7	1.7	0.4	—	—	—	—	—	—	—	2.8	—	6.5
実施例83	45.2	13.6	19.0	12.5	2.0	0.1	0.3	0.6	1.8	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	4.5	8.3

組成(mol%)																				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	CuO	NiO	CoO	ZrO ₂	V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	MoO ₂	WO ₂	Y ₂ O ₃	モル 塩基度	物性 収縮率 (%)	
実施例75	31.0	8.0	42.8	11.9	0.6	0.0	0.2	0.6	2.1	2.7	—	—	—	—	—	—	—	1.4	3.1	
実施例76	32.6	8.9	44.5	11.2	0.2	0.1	0.2	0.6	0.9	—	0.8	—	—	—	—	—	—	1.3	11.9	
実施例77	30.1	10.1	42.2	16.0	0.0	0.2	0.2	0.7	0.2	—	—	0.3	—	—	—	—	—	1.4	11.9	
実施例78	34.4	10.2	41.3	9.1	0.8	0.2	0.2	0.7	1.1	—	—	—	2.0	—	—	—	—	1.1	9.2	
実施例79	32.8	9.2	44.1	8.9	0.8	0.2	0.2	0.7	1.6	—	—	—	—	1.4	—	—	—	1.3	9.4	
実施例80	44.2	5.9	20.1	25.8	0.7	0.0	0.2	0.7	1.3	—	—	—	—	—	1.2	—	—	0.9	7.5	
実施例81	33.2	8.5	42.4	10.7	0.8	0.2	0.2	0.7	1.4	—	—	—	—	—	—	2.0	—	1.3	6.6	
実施例82	33.2	8.3	43.2	11.3	0.8	0.2	0.2	0.6	1.3	—	—	—	—	—	—	—	0.8	1.3	9.0	
実施例83	47.0	8.3	21.1	19.3	0.8	0.2	0.2	0.5	1.4	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2	0.7	

[0064] 図1は、各サンプルのモル塩基度Pを横軸に、遷移金属化合物（ Fe_2O_3 ／ MnO ）と硫黄の合計の含有量Qを縦軸にプロットしたグラフである。図1の上図は、各サンプルのうち、1110℃における加熱収縮率が14%以下のものを抽出したグラフである。また、図1の下図は、1110℃において熔融したものを抽出したグラフである。

[0065] 図1に破線で示すように、耐熱性が優れたサンプル（1110℃における収縮率が14%以下）は、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Qが0.5質量%以上であり、P及びQが、以下の式（1）を満たすことが示された。

$$-3.3 \times P + 5.1 \leq Q \quad (1)$$

[0066] 図2の上図は、各サンプルのうち、1110℃における加熱収縮率が12%以下のものを抽出したグラフである。また、図2の下図は、1110℃における加熱収縮率が12%超のものを抽出したグラフである。

[0067] 図2に破線で示すように、耐熱性がより優れたサンプル（1110℃における加熱収縮率が12%以下）は、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Qが0.5質量%以上であり、P及びQが、以下の式（2）を満たすことが示された。

$$-7.5 \times P + 11.0 \leq Q \quad (2)$$

[0068] 図3の上図は、各サンプルのうち、1110℃における加熱収縮率が10%以下のものを抽出したグラフである。また、図3の下図は、1110℃における加熱収縮率が10%超のものを抽出したグラフである。

[0069] 図3に破線で示すように、耐熱性が更に優れたサンプル（1110℃における加熱収縮率が10%以下）は、遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Qが2.5質量%以上であり、P及びQが、以下の式（3）を満たすことが示された。

$$-6.7 \times P + 11.9 \leq Q \quad (3)$$

[0070] 図4は、試験1の各サンプル（モル塩基度P=1.4）の遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Qを横軸に、結晶化ピーク温度を縦軸にプロットしたグラフである。図4に示されるように、遷移金属化合物と硫黄（ SO_3 ）の合

計の含有量Qが高い程、結晶化ピーク温度が低下し、結晶化が促進されることがわかった。

[0071] 図5は、試験1の各サンプル（遷移金属化合物と硫黄の合計の含有量Q＝4.2質量%）のモル塩基度Pを横軸に、結晶化ピーク温度を縦軸にプロットしたグラフである。図5に示されるように、モル塩基度Pが高い程、結晶化ピーク温度が低下し、結晶化が促進されることがわかった。

[0072] 図6は、試験1の各サンプルの結晶化ピーク温度を横軸に、1110℃における加熱収縮率を縦軸にプロットしたグラフである。図6に示されるように、結晶化ピーク温度が低い程、加熱収縮率が低く、耐熱性が向上することがわかった。

[0073] <試験2：熔融粘度の測定>

モル塩基度Pが0.4、0.6、1.6、1.8となるサンプルを作製し、熔融粘度を測定した。測定は一般的な球引上げ式粘度計を用いて行い、一定温度の熔融物の中に白金線に繋がった白金球を沈め、所定の速度で引き上げた際の荷重より粘度を求めた。

[0074] （試験2の結果）

試験2の結果を以下の表5に示す。モル塩基度Pが0.4と1.8のサンプルでは、1500℃から25～50℃下がった時点で測定できないほど粘度が上昇するのに対し、モル塩基度Pが0.6と1.6のサンプルでは、粘度が測定できなくなるまで100～200℃程度の温度幅があった。

[0075]

[表5]

温度(°C)	モル塩基度(P)			
	0.4	0.6	1.6	1.8
1500	121	38	9	24
1475	452			測定不可
1450	測定不可		10	
1425			16	
1400		151	測定不可	
1350		446		
1300		1649		
1275		測定不可		

※粘度の単位はPoise

[0076] 原料が熔融したときの粘性は、無機繊維の製造性に大きく影響する指標である。無機繊維の製造は、原料をキューボラや電気炉で熔融させた後、約1500℃の熔融物を炉下部より流し出し、スピニング法やブローイング法により繊維化する。繊維化の過程で熔融物は引き延ばされるが、その過程において熔融物は冷却される。つまり、良好に繊維化するためには熔融物の温度低下に伴う粘性増加が緩やかな方が好ましい。したがって、試験2の結果から、無機繊維を良好に繊維化するためには、モル塩基度Pが0.6～1.6の範囲（ $0.6 \leq P \leq 1.6$ ）であると好ましいことが示された。

[0077] <試験1のまとめ>

以上の結果から、モル塩基度Pや、遷移金属化合物と硫黄（ SO_3 ）の合計の含有量Qがそれぞれ、ロックウールの耐熱性に影響を与えることが新たに

見出された。具体的には、ロックウール及びロックウール製造用組成物において、モル塩基度 P と、遷移金属化合物と硫黄（ S O_3 ）の合計の含有量 Q が、上記の所定範囲内にあることで、加熱によって軟化変形する前に微結晶が存在することになり、軟化が進行せず、 1100°C 以上の高温にさらされても繊維の湾曲・融着が起きないことが示された。

[0078] <試験 2：無機繊維の作製>

以下、具体的実施例に基づいて、これまでに記した無機繊維用組成物に関して実際に無機繊維を製造して耐熱性を測定し、図 1～図 3 に示した関係を実際に無機繊維を作製して検証した。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0079] <繊維の作製>

表 6 に示す組成で、玄武岩等の天然石、スラグ、珪砂等の各種原料を電気炉またはキュボラに装入し、通常の繊維を製造する方法と同様の方法で原料を熔解した。その後、熔解した原料を炉下部より流出させ、スピニング法により繊維化した。繊維にはバインダーが付着しており、硬化炉を通すことで無機繊維成形体（嵩密度： $0.08\sim0.12\text{ g/cm}^3$ ）を得た。

[0080] <耐熱性の評価>

耐熱性の評価として繊維成形体の加熱収縮率を測定した。具体的には、 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ で裁断した成形体サンプルを電気炉内に設置し、ISO 834 の加熱曲線を模擬した昇温速度に沿って 1110°C まで加熱した。サンプルの縦方向と横方向の長さを加熱前後で測定し、その寸法変化により収縮率を測定した。具体的には、加熱収縮率（％）＝（加熱前のサンプル長さ－加熱後のサンプル長さ）／加熱前のサンプル長さ×100で算出した。なお、表 6 に示す収縮率は縦方向の収縮率と横方向の収縮率の平均値である。

[0081] 上記試験の結果を表 6 及び図 7 に示す。

[0082]

[表6]

	組成(質量%)										組成(mol%)										物性			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MnO	その他	Fe ₂ O ₃ + MnO + SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂		SO ₃	MnO	モル 増量度
実施例84	36.7	16.0	23.4	5.8	13.6	1.6	1.3	1.0	0.1	0.2	0.3	13.9	41.5	10.7	28.4	9.9	5.8	1.7	0.9	0.8	0.1	0.2	0.7	2.5
実施例85	36.1	15.0	25.1	8.1	11.7	1.8	0.9	0.7	0.2	0.2	0.3	12.1	39.4	9.7	29.4	13.2	4.8	1.9	0.6	0.6	0.2	0.2	0.9	3.1
実施例86	35.4	11.5	32.5	5.4	9.6	1.3	0.9	0.7	0.3	1.5	0.9	11.4	38.3	7.3	37.7	8.6	3.9	1.4	0.6	0.6	0.2	1.4	1.0	3.4
実施例87	35.3	10.9	34.8	5.3	8.5	1.1	0.9	0.7	0.3	1.3	0.9	10.1	37.7	6.8	39.9	8.4	3.4	1.2	0.6	0.6	0.3	1.2	1.1	3.5
実施例88	36.6	15.1	26.2	8.4	9.7	1.9	0.9	0.6	0.3	0.2	0.2	10.2	39.4	9.6	30.2	13.4	3.9	1.9	0.6	0.5	0.2	0.2	0.9	5.1
実施例89	31.9	12.6	45.6	5.8	1.2	0.3	0.3	0.7	0.9	0.5	0.3	2.5	32.1	7.5	49.2	8.7	0.5	0.3	0.2	0.6	0.6	0.4	1.5	6.6
比較例4	45.6	10.0	35.0	2.3	1.9	1.7	2.2	0.6	0.3	0.1	0.3	2.3	47.1	6.1	38.7	3.5	0.7	1.7	1.4	0.5	0.2	0.1	0.8	熔融
比較例5	40.7	14.5	35.3	4.3	1.2	1.1	1.0	0.9	0.7	0.2	0.2	2.0	42.0	8.8	39.0	6.5	0.5	1.1	0.7	0.7	0.5	0.2	0.9	熔融
比較例6	41.3	11.1	39.1	5.3	0.1	0.3	0.3	0.8	1.4	0.1	0.2	1.6	41.3	6.5	41.9	7.9	0.0	0.3	0.2	0.6	1.0	0.1	1.0	熔融

[0083] 図7は、各サンプルのモル塩基度Pを横軸に、遷移金属化合物（ Fe_2O_3 ／ MnO ）と硫黄の合計の含有量Qを縦軸にプロットしたグラフである。

また、図7の2つの破線は図1～図3に示した以下の関係式を示したものである。

$$-3.3 \times P + 5.1 \leq Q \quad (1)$$

$$-6.7 \times P + 11.9 \leq Q \quad (3)$$

[0084] 図7に示されるように、繊維成形体で評価した結果は、図1～図3に示した無機繊維製造用組成物の結果と傾向が一致することが確認できた。即ち、上述した耐熱性と組成との関係が、無機繊維用組成物だけではなく、無機繊維においても成立することが確認できたことにより、蓋然性は極めて高いと思料されるものである。