

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4265790号
(P4265790)

(45) 発行日 平成21年5月20日(2009.5.20)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int.Cl.

D01F 9/08 (2006.01)
D04H 1/42 (2006.01)

F 1

D01F 9/08
D04H 1/42A
D

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-343352 (P2004-343352)
 (22) 出願日 平成16年11月29日 (2004.11.29)
 (65) 公開番号 特開2006-152474 (P2006-152474A)
 (43) 公開日 平成18年6月15日 (2006.6.15)
 審査請求日 平成17年9月29日 (2005.9.29)

(73) 特許権者 000003296
 電気化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
 日本橋三井タワー
 (72) 発明者 大橋 寛之
 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番
 地 電気化学工業株式会社 青海工場内
 (72) 発明者 斎藤 智夫
 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番
 地 電気化学工業株式会社 青海工場内
 (72) 発明者 藤 浩一
 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番
 地 電気化学工業株式会社 青海工場内

審査官 佐藤 健史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルミナ質纖維成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程を経ることを特徴とするアルミナ質纖維成形体の製造方法。

(A) 紡糸位置変更自在な紡糸ノズルを備えた紡糸機を用い、上記紡糸ノズルの位置を変更しながら、紡糸原液を紡糸して前駆体纖維とする工程

(B) 上記前駆体纖維に減摩剤を付与しながら、集綿室において上記前駆体纖維を集積する際に、前駆体纖維の集積物の面質量のバラツキがアルミナ質纖維成形体の面質量のバラツキとして15%以下にして、上記前駆体纖維を集積物とする工程

(C) 上記前駆体纖維の集積物に交絡処理を施した後焼成する工程

【請求項 2】

紡糸ノズルが円周側面に複数の孔を有する中空円盤からなり、これを回転させつつ、当該中空円盤の孔から紡糸された前駆体纖維を重力方向に集積することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項 3】

紡糸原液が、アルミニウム化合物が65~100質量%、ケイ素化合物が35~0質量%、ホウ素化合物が1~0質量%、リン化合物が1~0質量%からなる纖維成分と、当該纖維成分の固形分100質量部に対して3~12質量部の紡糸助剤とを含み、粘度が1000~10000mPa·sであることを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項 4】

紡糸ノズルの台数が複数台である請求項1~3のいずれかに記載の製造方法。

10

20

【請求項 5】

紡糸ノズルの台数が 4 台である請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】

アルミナ質纖維成形体の面質量が、 $500 \sim 3000 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

集積物の交絡処理が、ニードルパンチ及び／又はエアーパンチであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0001】

本発明は、アルミナ質纖維成形体の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

Al_2O_3 (アルミナ) 含有率が 65 質量 % 以上であるアルミナ質纖維は、1000 程度においても劣化する懼れが小さいことから、例えば断熱材、防音材、自動車マフラーの触媒担体保持材等として、纖維状態のまま、あるいはブランケット、ボード、フェルト等の成形体に加工されて使用されている。成形体の加工法には、大別して乾式法と湿式法がある。湿式法は、均一かつ厚みの厚い成形体を製造しやすいが、乾式法よりも生産性に劣るので、乾式法が主流になりつつある。

20

【0003】

乾式法では、成形体の剥離強度を確保するために、前駆体纖維の集積物を製造してから、ニードルパンチ、エアーパンチ等の交絡処理をした後焼成するか（特許文献 1、2、3）、又はアルミナ質長纖維で縫合した後焼成すること（特許文献 4）が行われる。そして、上記前駆体纖維の集積物は、例えば、紡糸原液を回転円盤から吐出させ集綿室で堆積させる遠心成形法、紡糸原液をスリット（0.1 ~ 0.5 mm 程度の細孔）から高速ガス流中に押出して堆積させるプローイング法、等によって製造されている。

【特許文献 1】特開 2000 - 80547 号公報**【特許文献 2】特開 2004 - 27464 号公報****【特許文献 3】特開 2000 - 199160 号公報**

30

【特許文献 4】特開昭 63 - 165562 号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかし、前駆体纖維の集積物を製造するいずれの方法にあっても、紡糸された前駆体纖維の落下は制御されず、集綿室内のネット上への自然落下又は吸引による強制落下であったので、成形体の面質量（単位面積あたりの質量）や厚みにバラツキが生じ易かった。このため、厚みが厚く、しかも均一面質量のアルミナ纖維質成形体を乾式法で製造するには、別途、前駆体纖維の集積物の面質量や厚みを調整することが行われているが、調整が容易ではなく、また生産性に優れているとは言えなかった。

40

【0005】

本発明の目的は、乾式法によって、アルミナ質纖維成形体を生産性良く製造することである。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明は、以下の工程を経ることを特徴とするアルミナ質纖維成形体の製造方法である。

(A) 紡糸位置変更自在な紡糸ノズルを備えた紡糸機を用い、上記紡糸ノズルの位置を変更しながら、紡糸原液を紡糸して前駆体纖維とする工程

(B) 上記前駆体纖維に減摩剤を付与しながら、集綿室において上記前駆体纖維を集積する際に、前駆体纖維の集積物の面質量のバラツキがアルミナ質纖維成形体の面質量のバラ

50

ツキとして 15 % 以下にして、上記前駆体纖維を集積物とする工程

(C) 上記前駆体纖維の集積物に交絡処理を施した後焼成する工程

【0007】

本発明においては、次の実施態様から選ばれた少なくとも一つを備えていることが好ましい。

(1) 紡糸ノズルが円周側面に複数の孔を有する中空円盤からなり、これを回転させつつ、当該中空円盤の孔から紡糸された前駆体纖維を重力方向に集積すること。

(2) 紡糸原液が、アルミニウム化合物が 65 ~ 100 質量%、ケイ素化合物が 35 ~ 0 質量%、ホウ素化合物が 1 ~ 0 質量%、リン化合物が 1 ~ 0 質量% からなる纖維成分と、当該纖維成分の固形分 100 質量部に対して 3 ~ 12 質量部の紡糸助剤とを含み、粘度が 1000 ~ 10000 mPa · s であること。
10

(3) 紡糸ノズルの台数が複数台、特に 4 台であること。

(4) アルミナ質纖維成形体の面質量が 500 ~ 3000 g / m² であること。

(5) 集積物の交絡処理が、ニードルパンチ及び / 又はエアーパンチであること。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、乾式法によるアルミナ質纖維成形体を生産性良く製造することができる。また、厚みが均一かつ厚く、また面質量が均一であり、しかも剥離強度の大きなアルミナ質纖維成形体を製造することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明で用いられる紡糸原液は、アルミニウム化合物と紡糸助剤を必須成分とし、ケイ素化合物、ホウ素化合物、リン化合物等を任意成分として含有する粘性液体である。

【0010】

アルミニウム化合物としては、例えばアルミナゾル、硝酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、イソプロピル酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、アルミニウムアルコキシド等が用いられる。ケイ素化合物としては、例えばコロイダルシリカ、水溶性シリコーン、水溶性シロキサン誘導体、シリコンアルコキシド等が用いられる。ホウ素化合物としては、例えば硼酸、硼化アルミニウム等が用いられ、リン化合物としては、例えばリン酸、リン酸アルミニウム等を用いることができる。
30

【0011】

紡糸助剤としては、例えばポリビニルアルコール、グルコース、メチルセルロース、でんぶん、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール等が用いられる。

【0012】

ケイ素化合物は、主として纖維の脆さを改善し、最終纖維中では $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ムライト) 等として存在する。ホウ素化合物とリン化合物は、主として纖維の耐火性を改善し、最終纖維中ではそれぞれ B_2O_3 、 P_2O_5 等として存在する。

【0013】

纖維の耐熱性、強度に悪影響を与えないため、上記化合物には Na、K、Ca、Fe、Cu、Ni の含有量はできるだけ少ない方が好ましく、それぞれ 300 ppm 以下であることが好ましい。

【0014】

紡糸原液の好適な一例を示せば、アルミニウム化合物が 72 ~ 97 質量%、ケイ素化合物が 28 ~ 3 質量%、ホウ素化合物が 1 ~ 0 質量%、リン化合物が 1 ~ 0 質量% からなる纖維成分と、しかも紡糸助剤をこれらの纖維成分の原液の固形分に対して 5 ~ 10 質量% 含み、粘度が 1500 ~ 7000 mPa · s である。

【0015】

アルミニウム化合物が 65 質量% より著しく低いか、又はケイ素化合物が 35 質量% より著しく高いと、高温加熱時の加熱収縮率が著しく大きくなつて耐火温度が低下する恐れがある。

10

20

30

40

50

【0016】

紡糸助剤が3質量%よりも著しく少ないと、液糸の延伸が過剰となってショット(非纖維化物)の発生原因となり、12質量%よりも著しく多いと、前駆体纖維を焼成する際、炉内で纖維が燃焼する恐れがある。

【0017】

紡糸原液の粘度が、1000mPa・sよりも著しく低いと紡糸性が劣り、平均纖維径が著しく細くなるか、又はショット発生の原因となる恐れがある。逆に、10000mPa・sよりも著しく高いと、平均纖維径が著しく太くなり脆性的性質が顕著となる恐れがある。

【0018】

紡糸は、紡糸位置変更自在な紡糸ノズルを備えた紡糸機によって行われ、紡糸ノズルから紡糸原液を50~400程度の高温ガス中に吐出することによって行われる。このような紡糸位置変更自在にした紡糸方法は、従来の紡糸ノズル固定法と比較して特異的である。これによって、前駆体纖維の集積状況を把握し、面質量のバラつきが生じないように調整しながら、紡糸することができるので、面質量が均一で、しかも厚みの厚い集積物を容易に製造することが可能となる。

【0019】

面質量の測定は、アルミナ質纖維成形体を10cm×10cmのサイズでサイの目状に分割し、質量のバラつきを測定することによって行うことができる。

【0020】

紡糸ノズルの紡糸位置を変更自在にするには、例えば紡糸機をスライド方式で移動可能とする等の方法によって行うことができる。

【0021】

紡糸方向は、重力方向と同じ方向又は異なる方向のいずれでもよいが、前駆体纖維の集積方向は重力方向が望ましい。重力方向に紡糸するには、例えば紡糸機を集綿室の上部にセットしておき、下部方向に紡糸された前駆体纖維をネット面で集積させる方法によって行うことができる。

【0022】

紡糸ノズルとしては、例えば漏斗状、円周側面に複数の孔を有する中空円盤等いずれも可能である。なかでも中空円盤が好ましく、特に円周面に直径0.1~0.3mmの孔を複数個設けられた中空円盤が好ましい。更には、このような中空円盤を周速30~80m/secで回転させながら、1孔あたり8~20ml/hrの割合で紡糸原液を吐出させることが好ましい。

【0023】

孔の直径が0.1~0.3mmを著しく逸脱すると、平均纖維径の制御が困難になり、また紡糸性が劣ってショット発生の原因となる。また、1孔あたりの供給量が8ml/hr未満であると、ショット発生の原因となる恐れがあり、20ml/hrよりも著しく多いと、平均纖維径が著しく太くなり、また脆性的性質が顕著となる恐れがある。特に好ましい1孔あたりの供給量は10~18ml/hrである。

【0024】

また、中空円盤の周速が80m/secよりも著しく大きいと、液糸の纖維径が著しく細くなる恐れがあり、30m/secよりも著しく小さいと紡糸に悪影響を及ぼす恐れがある。特に好ましい周速は40~60m/secである。

【0025】

紡糸によって得られた前駆体纖維は、紡糸に用いられた50~400の高温ガス(例えば空気等)、又は必要に応じて更に供給された50~400熱風(例えば空気等)と上記紡糸に用いられた高温ガスとの混合ガスに浮遊され、集綿室まで搬送される間に乾燥され、自然落下して、又は集綿室の下方から積極的に吸引されて堆積される。乾燥温度が50よりも著しく低いと、液糸の細径化や、前駆体纖維同士の接着が起こる恐れがあり、400よりも著しく高いと、液糸が十分延伸される前に乾燥されるため、平均纖維径が

10

20

30

40

50

著しく太くなる恐れがある。特に好ましい乾燥温度は 70 ~ 350 である。

【0026】

アルミナ質纖維成形体の面質量は、集綿室で前駆体纖維を堆積させる際に、集綿室内の搬送速度を変えるか、又は紡糸量を変えることによって行うことができる。集積物の厚みは、5 ~ 100 mm が一般的である。

【0027】

ついで、集積物は交絡処理されるが、その際に前駆体纖維が切断するのを防止するため、減摩剤を付与しながら集積することが好ましい。減摩剤の付与は、紡糸された前駆体纖維が集綿室に至るまでの任意の段階で、上記高温ガス又は混合ガス中にスプレー噴霧する方法によって行うことができる。

10

【0028】

減摩剤としては、例えばラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸のエステルなどが用いられる。使用に際しては、減摩剤の溶媒を用い、5 ~ 30 質量% の溶液とすることが好ましい。使用量は、集積物 100 質量部あたり、0.1 ~ 5 質量部であることが好ましい。

【0029】

集積物の交絡処理方法については、前駆体纖維に絡み合いを生じる方法であれば、特に制約はなく、その一例をあげれば、ニードルパンチ、エアーパンチ、ウォータージェット（水流交絡）などであり、中でも、水を用いないニードルパンチ及び／又はエアーパンチが好ましい。交絡処理は、常法で十分であり、その一例が特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3 に詳記されている。

20

【0030】

交絡処理の施された集積物は、次いで焼成される。焼成は、ローラーハウス炉やウォーキングビーム炉等の連続炉を用い、大気雰囲気下で行うことが好ましい。連続炉の前半部では、室温から 800 ~ 1000 までを 10 ~ 20 / min で昇温して行い、主として前駆体纖維の水分や紡糸助剤等を除去することが好ましい。連続炉の後半部は、1100 ~ 1500 までを 10 ~ 20 / min 昇温し、最高温度で 15 ~ 30 分間保持することが好ましい。

【0031】

連続炉前半部の焼成温度が 800 未満であると、紡糸助剤中に含まれる有機成分が完全に除去されず、その後の連続炉後半部において最高温度で焼成すると纖維強度が低下する恐れがある。また、前半部の焼成温度が 1000 を超えると、炉長を必要以上に長くする必要がある。一方、連続炉前半部の昇温速度が 10 / min 未満であると、所望の温度を達成するには連続炉前半部の炉長を必要以上に長くする必要があり、また昇温速度が 20 / min を超えると、急激な加熱により前駆体纖維中の紡糸助剤が燃焼し、纖維強度を低下させる恐れがある。

30

【0032】

また、連続炉後半部の温度が 1100 未満であると、アルミナ質纖維の緻密化が不十分となる恐れがあり、また 1500 を超えると、纖維の脆性的性質が顕著になって纖維強度が低下する恐れがある。さらには、連続炉後半部の昇温速度が 20 / min 未満であると、炉長を必要以上に長くする必要があり、昇温速度が 30 / min を超えると、急激な加熱により、纖維に焼成ムラが生じる恐れがある。また、最高温度における保持時間が 15 分未満であると、纖維に焼成ムラが生じる恐れがあり、30 分を超えると、纖維強度が低下する恐れがある。

40

【実施例】

【0033】

比較例 1

アルミナ分として塩基性塩化アルミニウム溶液 (Al / Cl = 1.7, Al₂O₃ 固形分 23 質量%) と、シリカ分としてコロイダルシリカ (SiO₂ 固形分 20 質量%) をアルミナ / シリカの質量比が 80 / 20 となるように混合し、更に紡糸助剤としてポリビニ

50

ルアルコール水溶液（PVA 固形分 10 質量%）を、Al₂O₃ 固形分とSiO₂ 固形分の合計 100 質量部に対して PVA 固形分として 8 質量部を混合した。これを濃縮して、固体分濃度が 30 質量%、粘度が 4000 mPa・s の紡糸原液を調製した。

【0034】

面質量が 1200 g / m² のアルミナ質纖維成形体を製造するため、上記紡糸原液を、円周面に直径 0.2 mm の孔を 500 個設けた直径 150 mm の中空円盤内からなる 4 台の紡糸ノズルに、1 孔あたり 15 ml / hr で供給し、この円盤を周速 50 m / sec で回転させることにより紡糸原液を重力方向に紡糸し、300 の熱風により乾燥させながら集綿室の下部から吸引し、前駆体纖維の堆積物を製造した。なお、4 台の紡糸ノズルは、紡糸位置変更自在に取り付けられており、アルミナ質纖維成形体の面質量を適宜測定し、そのバラつきが 15 % 以下になるように紡糸ノズルの位置を適宜変更しながら紡糸した。10

【0035】

この集積物をニードルパンチ数が 20 / cm² となるようにニードルパンチを施してから焼成し、アルミナ質纖維成形体を製造した。焼成は、ローラーハウス炉において、室温から 900 まで 15 / min で昇温し、続いて、最高温度 1350 まで 25 / min で昇温した後、最高温度で 20 分間保持して行った。

【0036】

比較例 2
ニードルパンチのかわりにエアーパンチを施したこと以外は、比較例 1 と同様にしてアルミナ質纖維成形体を製造した。エアーパンチは、特許文献 3 の段落 0017、図 5 に準じて行った。すなわち、スリットを有する固定ロールとそのまわりに回転する網状ロール、及び凹み（直径 10 mm、深さ 5 mm）が均等かつ全面に設けたベルトから構成されてなるエアーパンチ装置を用いて行った。集積物は網状ロールとベルトの間を移動する間、集積物に対して 10 度の角度をつけて圧縮空気をスリットから吐出させることによって行った。20

【0037】

比較例 3
紡糸方向を重力方向に対して 90 度としたこと以外は、比較例 1 と同様にしてアルミナ質纖維成形体を製造した。

【0038】

実施例 1
集綿室の上部から、ステアリン酸エステルのミネラルオイル 15 質量% 溶液を、ステアリン酸エステルとして集積物 100 質量部あたり 1 質量部となるように市販の噴霧器を用いて噴霧しながら前駆体纖維を堆積させたこと以外は、比較例 1 と同様にしてアルミナ質纖維成形体を製造した。30

【0039】

比較例 4
紡糸位置を変更しないで紡糸したこと以外は、比較例 1 と同様にしてアルミナ質纖維成形体を製造した。

【0040】

得られたアルミナ質纖維成形体について、（1）面質量、（2）面質量のバラツキ、（3）平均厚み、（4）剥離強度を測定した。それらの結果を表 1 に示す。40

【0041】

面質量は、60 cm × 60 cm サイズのアルミナ質纖維成形体の質量を測定することによって行い、面質量のバラツキは、当該アルミナ質纖維成形体を 10 cm × 10 cm のサイズでサイの目状に 36 分割し、それぞれの質量を測定し、（10 cm × 10 cm サイズのサンプル質量（g） - 10 cm × 10 cm サイズの目標面質量）/（10 cm × 10 cm サイズの目標面質量）の百分率、の絶対値の平均を計算することによって行った。また、剥離硬度は、特開昭 62 - 56348 号公報第 5 頁左上欄に記載された方法によって測定した。50

【0042】

【表1】

| | <u>実施例1</u> | <u>比較例1</u> | <u>比較例2</u> | <u>比較例3</u> | <u>比較例4</u> |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 面質量 (g/m ²) | 1210 | 1210 | 1220 | 1220 | 1210 |
| 面質量のバラツキ (%) | 10 | 10 | 11 | 11 | 23 |
| 平均厚み (mm) | 1.7 | 1.6 | 1.7 | 1.6 | 1.8 |
| 剥離強度 (kg/m) | 1.4 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 0.7 |

【0043】

実施例と比較例の対比から明らかなように、本発明の製造方法によれば、面質量のバラツキの小さい、しかも剥離強度の大きなアルミナ質纖維成形体を生産性良く製造することができた。

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明によって製造されたアルミナ纖維質成形体は、防音材、断熱材、ガスケット、自動車マフラーの触媒担体保持材、濾過材等として使用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2004/003276 (WO, A1)

特開2002-233719 (JP, A)

特開2000-080547 (JP, A)

特開昭62-056348 (JP, A)

特開昭63-288217 (JP, A)

特開昭63-165562 (JP, A)

特開2004-27464 (JP, A)

特開2000-199160 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F9/08~9/32、

D04H1/00~18/00