

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-184893

(P2009-184893A)

(43) 公開日 平成21年8月20日(2009.8.20)

(51) Int.Cl.

**C04B 38/00** (2006.01)  
**C04B 38/06** (2006.01)  
**B01D 69/08** (2006.01)  
**B01D 71/02** (2006.01)

F 1

C04B 38/00  
C04B 38/06  
B01D 69/08  
B01D 71/02

303Z  
J

テーマコード(参考)

4D006  
4G019

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2008-28765 (P2008-28765)

(22) 出願日

平成20年2月8日 (2008.2.8)

(71) 出願人 000004385

NOK株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(74) 代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫

(74) 代理人 100114351

弁理士 吉田 和子

(72) 発明者 佐藤 孝利

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 NOK  
株式会社内

(72) 発明者 宇田 敏

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 NOK  
株式会社内F ターム(参考) 4D006 GA01 GA41 MA01 MA34 MC03X  
NA39 NA75

4G019 FA11

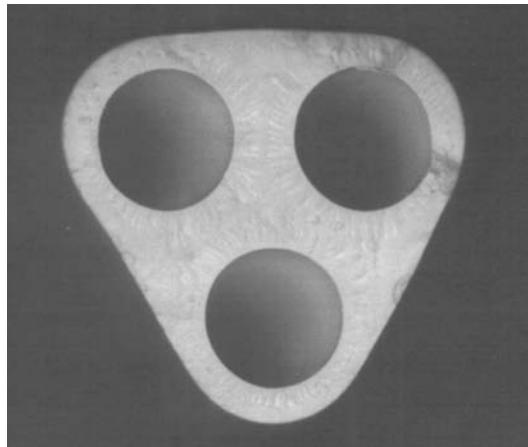
(54) 【発明の名称】多孔質セラミックスキャピラリーおよびその製造法

## (57) 【要約】

【課題】機械的強度にすぐれた多孔質セラミックスキャピラリーおよびその製造法を提供する。

【解決手段】頂部が円弧状の三角形断面を有し、各頂部に向かって3個の孔部が、一般には等分に配置された多孔質セラミックスキャピラリー。かかる多孔質セラミックスキャピラリーは、セラミックス粉末を分散させた膜形成性高分子物質有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を、吐出部が三つ葉形状管で、吐出管内部に管状芯液部がそれぞれ配置されている二重環状ノズルを用いて、乾湿式紡糸することによって製造される。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

頂部が円弧状の三角形断面を有し、各頂部に向かって3個の孔部が配置された多孔質セラミックスキャピラリー。

**【請求項 2】**

各頂部に向かって3個の孔部が等分に配置された請求項1記載の多孔質セラミックスキャピラリー。

**【請求項 3】**

セラミックス粉末を分散させた膜形成性高分子物質有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を、吐出部が三つ葉形状管で、吐出管内部に管状芯液部がそれぞれ配置されている二重環状ノズルを用いて、乾湿式紡糸することを特徴とする多孔質セラミックスキャピラリーの製造法。10

**【請求項 4】**

三つ葉形状管よりなる吐出部において、各三つ葉形状管が吐出部中心に対し等角度で配置されている請求項3記載の多孔質セラミックスキャピラリーの製造法。

**【請求項 5】**

管状芯液部が各三つ葉形状部と同心円状にそれぞれ配置されている請求項3または4記載の多孔質セラミックスキャピラリーの製造法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、多孔質セラミックスキャピラリーおよびその製造法に関する。さらに詳しくは、分離膜モジュールの作製に有効に用いられる多孔質セラミックスキャピラリーおよびその製造法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

互いに平行な多数の貫通孔(セル)を有するハニカム担体から構成されるモノリスフィルターやハニカムフィルター等を形成する多孔質セラミックス体は、セラミックス粒子に有機バインダーおよび水を混合したはい土を押出成形した後焼成して得られるものであって、円筒状あるいは三角形または六角形の棒状体を複数本集合させたものであり、孔が穿いた構造を有している。このため、このような多孔質セラミックス体の集合体は、気体や液体の分離膜として、あるいはこの分離膜用の基材として使用した場合には、機械的強度にはすぐれているものの、径を小さくすることが困難なため、ろ過抵抗が大きくなる、あるいはモジュール全体が大きくなることが避けられない。30

**【0003】**

一方、セラミックス粉末を高濃度で分散させた膜形成性高分子物質有機溶媒溶液を乾湿式紡糸法により凝固させ、キャピラリー状セラミックス・ポリマー複合膜を得て、この複合膜を高温で焼成することによりポリマーを昇華させると同時に、セラミックス粒子同士を結合させて多孔質セラミックスキャピラリーを得る方法は周知である。

**【特許文献1】特開昭62-52185号公報****【0004】**

この方法によって得られた多孔質セラミックスキャピラリーは、径が小さく、薄肉であるという特徴を有する。このため、気体や液体の分離膜として、あるいはこのような分離膜用の基材として使用した場合には、ろ過抵抗が小さい、あるいはモジュール全体を小さくすることができる等の効果がみられるが、機械的強度にやや劣る面があり、モジュール化の際の取扱いが難しいという問題がみられる。

**【0005】**

ここで、多孔質セラミックスキャピラリーの径を単に大きくするだけでは、肉厚も大きくなるため、気体や液体の分離膜として、あるいはこのような分離膜用の基材として使用した場合には、ろ過抵抗が大きくなるのを避けることができない。また、モノリスフィル40

10

20

30

40

50

ターやハニカムフィルター等を形成させる多孔質セラミックス体のように、複数の孔を有する構造とした場合には、機械的強度の改善はみられても、乾湿式紡糸の際の紡糸浴の凝固は複数の孔から同時に凝固が進行するために不均質となり、紡糸が不安定となるため、得られる多孔質セラミックスキャピラリーの構造が安定せず、かえって機械的強度が低下するようになる。

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0006】**

本発明の目的は、機械的強度にすぐれた多孔質セラミックスキャピラリーおよびその製造法を提供することにある。

10

**【課題を解決するための手段】**

**【0007】**

本発明によって、頂部が円弧状の三角形断面を有し、各頂部に向かって3個の孔部が、一般には等分に配置された多孔質セラミックスキャピラリーが提供される。かかる多孔質セラミックスキャピラリーは、セラミックス粉末を分散させた膜形成性高分子物質有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を、吐出部が三つ葉形状管で、吐出管内部に管状芯液部がそれぞれ配置されている二重環状ノズルを用いて、乾湿式紡糸することによって製造される。

**【発明の効果】**

**【0008】**

本発明に係る多孔質セラミックスキャピラリーは、分離膜モジュールの作製に用いた場合、分離膜モジュールのコンパクト化が可能であり、強度も高い。このため、気体や液体の分離膜として、あるいはこのような分離膜用の基材として使用した場合には、ろ過抵抗が小さく、またその製造時には均質な多孔質セラミックスキャピラリーを与えることができる。

20

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0009】**

多孔質セラミックスキャピラリーを形成させるのに用いられるセラミックス粉末としては、例えはアルミナ、シリカ、ジルコニア、スピネルマグネシア等が用いられる。これらの粉末は、一般にその平均粒子径が約0.05~5μm、好ましくは約0.1~1μmのものが、製膜原液中約10~40容量%、好ましくは約15~30容量%を占めるような高充填割合で用いられる。

30

**【0010】**

これらの粉末と共に、ポリスルホン、酢酸セルロース等の膜形成性高分子物質が、製膜原液中約3~20容量%、好ましくは約4~15容量%を占めるような割合で用いられ、これらはその可溶性有機溶媒であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒溶液として製膜原液を形成する。

**【0011】**

この製膜原液は、二重環状ノズルを用い、一般に水が用いられる凝固浴中に乾湿式紡糸され、そこに複合膜を形成させる。形成された複合膜は、膜形成高分子物質を分解するために約500~700℃で加熱されるが、複合膜の外側が覆われていないので高分子物質が脱脂し易く、加熱時間は30~60分程度でよい。その後、セラミックス粉末の焼結温度で1~10時間程度加熱される。また、高分子物質の脱脂は、セラミックス粉末の焼結と同時にを行うことができる。

40

**【0012】**

乾湿式紡糸は、吐出部が三つ葉形状で、吐出管内部に一般には各三つ葉形状部と同心円状の管状芯液部が3個配置されている二重環状ノズルを用いて行われる。

**【0013】**

図2は、三つ葉形状二重環状ノズル1の吐出部平面図であり、吐出部が三つ葉形状2,2,2であり、吐出管3の内部に各三つ葉形状部2,2,2と同心円状の管状芯液部4,4,4の3個が配置されている。得られた多孔質セラミックスキャピラリーは、図1の切断

50

面写真に示されるように、頂部が円弧状の三角形断面を有し、各頂部に向かって3個の孔部が、一般には等分に配置されている。

#### 【0014】

このように各頂部に向かって3個の孔部が等分に配置された多孔質セラミックスキャピラリーを得るには、図3に示される如く、円R内に3個の円 $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ の曲線が点Cでそれぞれの円弧が交わるように三つ葉形状の吐出管3を設定し、その吐出管内部には、吐出部中心に対し等角度で各三つ葉形状部2,2,2と同心円状の管状芯液部4,4,4が3個配置される。三つ葉形状部2,2,2は、3つの円弧状連結体よりなる外周部を有しており、くびれ部分5,5,5を有するが、紡糸原液のノズル吐出時に相互に密着し合い、図1に示されるように直線状の三角形の各一辺を形成する。

10

#### 【0015】

形成された多孔質セラミックスキャピラリーは、頂部が円弧状の三角形断面を有し、各頂部に向かって、一般には等分に配置された3個の孔部2,2,2を有しているので、お互いの壁部が補強し合い、機械的強度を大きくしているので、これを用いてモジュール化する際の取扱い性の点でも困難性はみられない。

#### 【実施例】

#### 【0016】

次に、実施例について本発明を説明する。

#### 【0017】

##### 実施例

平均粒子径 $0.1\mu$ のアルミナ粉末を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを分散液として、超音波ホモジナイザ(BRANSON製)を用いて、N,N-ジメチルホルムアミド中に分散させ、このアルミナ分散液にポリスルホンを溶解させて、アルミナ濃度27容量%、ポリスルホン濃度11容量%の紡糸原液を得た。

20

#### 【0018】

図2～3に示される三つ葉形状二重環状ノズル( $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ の内径3.0mm、管状芯液部の外径1.5mm、内径1.0mm)を用いて、芯液を純水(脱塩水)とする乾湿式紡糸を適用し、吐出させた紡糸原液を1cm空走させた後凝固浴(水道水)中に導いて凝固させ、アルミナ・ポリスルホン複合膜を作製した。複合膜を多量の水道水中に2時間以上放置し、複合膜中のN,N-ジメチルホルムアミドを完全に水道水と置換した。

30

#### 【0019】

この複合膜を470mmの長さに切断し、1時間乾燥させた後、焼成炉の内部に置かれたアルミナ製平板の上に載せ、昇温速度3/分、保持温度1385、保持時間30分間の条件下で焼成した。室温まで炉温が下がるのを待って、炉から多孔質アルミナキャピラリーを取り出した。その断面は、切断面写真として図1に示され、3つ形成された各孔の平均直径は1.3mm、平均断面積は $6.1\text{mm}^2$ であり、3点曲げ試験による強度は平均35Nであった。

#### 【0020】

##### 比較例

実施例において、断面円形二重環状ノズル(内径4.5mm、管状芯液部の外径1.5mm、内径1.0mm)を用いて乾湿式紡糸および焼成を行うと、得られた多孔質アルミナキャピラリーの平均外径は3.6mm、平均内径は1.4mm、平均断面積は $6.2\text{mm}^2$ で、3点曲げ試験による強度は平均21Nであった。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0021】

【図1】実施例で得られた多孔質アルミナキャピラリーの切断面写真である。

【図2】本発明で用いられる三つ葉形状二重環状ノズルの平面図である。

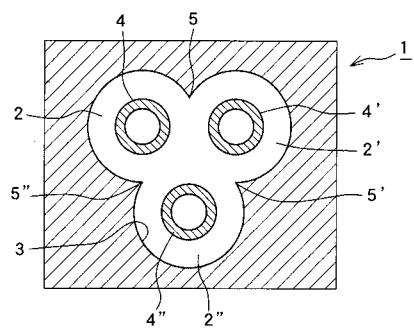
【図3】三つ葉形状二重環状ノズルの吐出部詳細図である。

#### 【符号の説明】

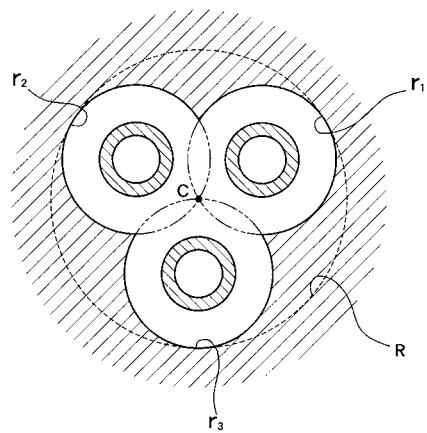
#### 【0022】

- 2 三つ葉形状部  
3 吐出管  
4 管状芯液部  
5 くびれ部分

【図2】



【図3】



【図1】

