(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2004-183131
(P2004-183131A)
(43)公開日　平成16年7月2日(2004.7.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
D04H 3/00	D04H 3/00	B	4L047
C03B 37/01	C03B 37/01		

審査請求 未請求　請求項の数 7　OL　（全 15 頁）

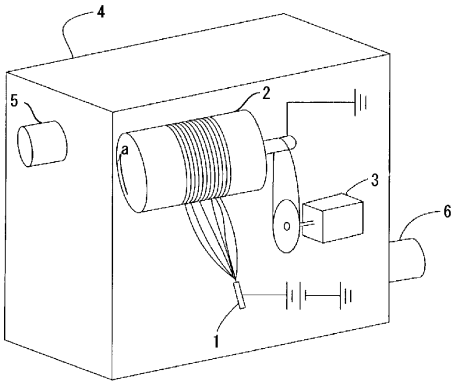
(21)出願番号　特願2002-350018(P2002-350018)
(22)出願日　平成14年12月2日(2002.12.2)

(71)出願人　000229542
日本バイリーン株式会社
東京都千代田区外神田２丁目１４番５号
(72)発明者　多羅尾　隆
茨城県猿島郡総和町大字北利根７番地　日本バイリーン株式会社内
(72)発明者　川部　雅章
茨城県猿島郡総和町大字北利根７番地　日本バイリーン株式会社内

Fターム(参考)　4L047 AA05　AB03　AB07　CB01　DA00

(54)【発明の名称】無機系繊維シート及び無機系繊維シートの製造方法

(57)【要約】
【課題】機械的強度に優れ、取り扱い性の優れる無機系繊維シート、及び無機系繊維シートの製造方法を提供すること。
【解決手段】本発明の無機系繊維シートは、無機成分を主体とする無機系繊維を主体とする無機系繊維シートであり、前記無機系繊維シートの「繊維配向の標準偏差値」が３０以下である。また、本発明の無機系繊維シートの製造方法は、（１）無機成分を主体とするゾル溶液を形成するゾル溶液調製工程、（２）前記ゾル溶液をノズルから押し出すとともに、押し出したゾル溶液に電界を作用させることにより繊維化して、無機系ゲル状繊維を形成し、２００ｍ／ｍｉｎ．以上の速さで移動する支持体上に無機系ゲル状繊維を集積させて無機系ゲル状繊維シートを形成する集積工程、（３）前記無機系ゲル状繊維シートを乾燥して無機系乾燥ゲル状繊維シートを形成する乾燥工程、を含む無機系繊維シートの製造方法である。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
無機成分を主体とする無機系繊維を主体とする無機系繊維シートであり、前記無機系繊維シートの下記により定義される繊維配向の標準偏差値が３０以下であることを特徴とする、無機系繊維シート。
記
無機系繊維シートの電子顕微鏡写真上に直線を引いた場合に形成される、無機系繊維と前記直線とのなす角度（同じ回転方向にて測定）を１００点について測定し、その測定の結果得られる角度の標準偏差値を「繊維配向の標準偏差値」とする。
【請求項２】
無機成分を主体とする無機系繊維を主体とする無機系繊維シートであり、前記無機系繊維シートの長手方向における、目付あたりの破断強度が４００ｍＮ／ｃｍ以上であることを特徴とする、無機系繊維シート。
【請求項３】
前記無機系繊維シートの幅方向における破断強度Ｓｃの、前記無機系繊維シートの長手方向における破断強度Ｓｍに対する比（Ｓｍ／Ｓｃ）が１．５以上であることを特徴とする、請求項１又は請求項２記載の無機系繊維シート。
【請求項４】
前記無機系繊維の平均繊維径が２μｍ以下であることを特徴とする、請求項１～請求項３のいずれかに記載の無機系繊維シート。
【請求項５】
前記無機系繊維の平均繊維径Ｄａの、繊維径の標準偏差Ｄｄに対する比（Ｄｄ／Ｄａ）が０．８以下であることを特徴とする、請求項１～請求項４のいずれかに記載の無機系繊維シート。
【請求項６】
（１）無機成分を主体とするゾル溶液を形成するゾル溶液調製工程、
（２）前記ゾル溶液をノズルから押し出すとともに、押し出したゾル溶液に電界を作用させることにより繊維化して、無機系ゲル状繊維を形成し、支持体上に無機系ゲル状繊維を集積させて無機系ゲル状繊維シートを形成する集積工程、
（３）前記無機系ゲル状繊維シートを乾燥して無機系乾燥ゲル状繊維シートを形成する乾燥工程、
を含む無機系繊維シートの製造方法であり、前記（２）集積工程における支持体を２００ｍ／ｍｉｎ．以上の速さで移動させることを特徴とする、無機系繊維シートの製造方法。
【請求項７】
前記無機系ゲル状繊維シート又は無機系乾燥ゲル状繊維シートを焼結する工程を更に含むことを特徴とする、請求項６記載の無機系繊維シートの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は無機系繊維シート及び無機系繊維シートの製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
例えば、無機系短繊維（例えば、ガラス短繊維）からなる無機系短繊維シートは、濾過性能や分離性能等に優れているため、濾過材や鉛蓄電池用のセパレータなどとして好適に使用されている。
【０００３】
このような無機系短繊維シートは、例えば、無機系短繊維を湿式法によりシート化することにより製造していた。このように製造した無機系短繊維シートは、無機系短繊維シートを構成する無機系短繊維が脱落する恐れがあるため、接着剤により無機系短繊維を接着するのが好ましい。しかしながら、接着剤を使用すると、接着剤が溶出したり、接着剤の種

類によって無機系短繊維シートの用途が限定される、という問題があった。
【０００４】
無機系短繊維については、例えば、直径１０μｍで、長さが最高で２０ｍｍの短繊維が得られることが公知である（非特許文献１）。しかしながら、このような短繊維から製造された繊維シートの場合、短繊維であるために繊維脱落のおそれがあり、これを防ぐために接着剤を使用すると、接着剤の溶出や、用途が限定されるという問題があった。
【０００５】
例えば、無機系短繊維シートをクリーンルーム用フィルタの濾過材として使用した場合、接着剤からの溶出物がシリコンウエハやガラス基板表面に付着してしまう可能性があり、無機系短繊維シートを耐熱フィルタの濾過材として使用した場合、接着剤に耐熱性がないため、使用できない場合があった。
【０００６】
また、このような無機系短繊維は繊維径が大きく、柔軟性のないものであった。
【０００７】
【非特許文献１】
作花済夫著，「ゾル－ゲル法の科学」，第１版、株式会社アグネ承風社，１９８８年７月５日，ｐ．７８－７９
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
そこで、本発明者らは、（１）無機成分を主体とするゾル溶液を形成する工程、（２）前記ゾル溶液をノズルから押し出すとともに、押し出したゾル溶液に電界を作用させることにより細くして、無機系ゲル状細繊維を形成し、支持体上に無機系ゲル状細繊維を集積させる工程、及び（３）前記集積させた無機系ゲル状細繊維を乾燥して、無機系乾燥ゲル状細繊維を含む無機系構造体を形成する工程、を含む方法により、平均繊維径が２μｍ以下で、無機成分を主体とする無機系極細長繊維を含む無機系構造体を製造できることを発明し、特許出願した（特願２００２－１６８５００号）。
【０００９】
この方法によれば、前記無機系構造体を製造できたが、実際に各種用途に適用するために取り扱おうとすると、機械的強度が低く、取り扱い性の悪いものであった。
【００１０】
本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、機械的強度に優れ、取り扱い性の優れる無機系繊維シート、及び無機系繊維シートの製造方法を提供することを目的とする。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
本発明の請求項１にかかる発明は、「無機成分を主体とする無機系繊維を主体とする無機系繊維シートであり、前記無機系繊維シートの下記により定義される繊維配向の標準偏差値が３０以下であることを特徴とする、無機系繊維シート。
記
無機系繊維シートの電子顕微鏡写真上に直線を引いた場合に形成される、無機系繊維と前記直線とのなす角度（同じ回転方向にて測定）を１００点について測定し、その測定の結果得られる角度の標準偏差値を「繊維配向の標準偏差値」とする」である。このように本発明は、繊維配向の標準偏差値が３０以下である、つまり繊維配向が揃っていることによって、その繊維の配向した方向における機械的強度が高い結果、無機系繊維シートの取り扱い性が向上することを見出したものである。
【００１２】
本発明の請求項２にかかる発明は、「無機成分を主体とする無機系繊維を主体とする無機系繊維シートであり、前記無機系繊維シートの長手方向における、目付あたりの破断強度が４００ｍＮ／ｃｍ以上であることを特徴とする、無機系繊維シート」である。このように、別の本発明は、無機系繊維シートの長手方向における破断強度が高いことによって、

無機系繊維シートの取り扱い性が向上することを見出したものである。

【００１３】

本発明の請求項３にかかる発明は、「前記無機系繊維シートの幅方向における破断強度Ｓｃの、前記無機系繊維シートの長手方向における破断強度Ｓｍに対する比（Ｓｍ／Ｓｃ）が１．５以上であることを特徴とする、請求項１又は請求項２記載の無機系繊維シート」である。このように、無機系繊維シートの幅方向と長手方向に破断強度の差があることによって、繊維配向が揃っている可能性が高いため、繊維の配向した方向における機械的強度が高く、無機系繊維シートの取り扱い性により優れるものである。

【００１４】

本発明の請求項４にかかる発明は、「前記無機系繊維の平均繊維径が２μｍ以下であることを特徴とする、請求項１～請求項３のいずれかに記載の無機系繊維シート」である。このように、無機系繊維の平均繊維径が小さいことによって、濾過性能や分離性能等の各種性能に優れる無機系繊維シートであることができる。

【００１５】

本発明の請求項５にかかる発明は、「前記無機系繊維の平均繊維径Ｄａの、繊維径の標準偏差Ｄｄに対する比（Ｄｄ／Ｄａ）が０．８以下であることを特徴とする、請求項１～請求項４のいずれかに記載の無機系繊維シート」である。このように、比（Ｄｄ／Ｄａ）の値が小さいということは、繊維径が揃っていることを意味するため、濾過性能や分離性能等の各種性能にバラツキのない無機系繊維シートであることができる。

【００１６】

本発明の請求項６にかかる発明は、「（１）無機成分を主体とするゾル溶液を形成するゾル溶液調製工程、（２）前記ゾル溶液をノズルから押し出すとともに、押し出したゾル溶液に電界を作用させることにより繊維化して、無機系ゲル状繊維を形成し、支持体上に無機系ゲル状繊維を集積させて無機系ゲル状繊維シートを形成する集積工程、（３）前記無機系ゲル状繊維シートを乾燥して無機系乾燥ゲル状繊維シートを形成する乾燥工程、を含む無機系繊維シートの製造方法であり、前記（２）集積工程における支持体を２００ｍ／ｍｉｎ．以上の速さで移動させることを特徴とする、無機系繊維シートの製造方法」である。この製造方法によれば、前記無機系繊維シートを製造することができる。

【００１７】

本発明の請求項７にかかる発明は、「前記無機系ゲル状繊維シート又は無機系乾燥ゲル状繊維シートを焼結する工程を更に含むことを特徴とする、請求項６記載の無機系繊維シートの製造方法」である。このように焼結することによって、強度及び耐熱性に優れる無機系繊維シートとすることができる。

【００１８】

【発明の実施の形態】

本発明の１つの無機系繊維シート（第１無機系繊維シート）は、繊維配向の標準偏差値が３０以下であるため、繊維配向が揃っていることにより、その繊維の配向した方向における機械的強度が高く、第１無機系繊維シートの取り扱い性に優れるものである。この繊維配向の標準偏差値が小さければ小さい程、前記傾向が強く、第１無機系繊維シートの取り扱い性に優れるため、好ましい繊維配向の標準偏差値は２８以下である。なお、繊維配向の標準偏差値の下限は無機系繊維全部が同じ方向に配向している０である。

【００１９】

この「繊維配向の標準偏差値」は、第１無機系繊維シートの電子顕微鏡写真上に直線を引いた場合に形成される、無機系繊維と前記直線とのなす角度（同じ回転方向にて測定）を１００点について測定し、その測定の結果得られる角度の標準偏差値をいう。なお、第１無機系繊維シートの電子顕微鏡写真は１０００倍の倍率で撮影したものを使用するのが好ましい。また、写真は任意の方向に対して引くことができ、特に限定するものではない。なお、１本の直線で１００点の角度を確保できない場合には、１本目の直線と平行に直線を引いて角度を測定する。また、角度の標準偏差値は次の式から得られる値をいう。

標準偏差値＝｛（ｎΣＡ^{2}－（ΣＡ）^{2}）／ｎ（ｎ－１）｝$^{1/2}$

ここで、Ａは各々の角度（°）を意味し、ｎは測定点数である１００を意味する。

【００２０】

本発明の別の無機系繊維シート（第２無機系繊維シート）は、長手方向における、目付あたりの破断強度が４００ｍＮ／ｃｍ以上と、破断強度が高いことによって、第２無機系繊維シートの取り扱い性に優れている。この目付あたりの破断強度が高ければ高いほど、第２無機系繊維シートの取り扱い性に優れるため、好ましい目付あたりの破断強度は５００ｍＮ／ｃｍ以上であり、更に好ましい目付あたりの破断強度は６００ｍＮ／ｃｍ以上である。なお、目付あたりの破断強度は特に限定するものではない。

【００２１】

この「目付あたりの破断強度」は、第２無機系繊維シートの長手方向における破断強度Ｓｌ（ｍＮ／ｃｍ）を、第２無機系繊維シートの目付Ｍ（ｇ／ｍ^2）で除した値をいう。つまり、次の式により算出される値をいう。

目付あたりの破断強度＝Ｓｌ／Ｍ

なお、「破断強度」は幅０．５ｃｍ、長さ３ｃｍ短冊状に調整した第２無機系繊維シートを、小型引張試験機（サーチ社製、ＴＳＭ－０１）を用いて測定した値をいい、「目付」は１０ｃｍ角に裁断した第２無機系繊維シートの質量を測定し、１ｍ^{2}あたりの質量に換算した値をいう。また、第２無機系繊維シートの長手方向とは第２無機系繊維シートの生産方向を意味する。

【００２２】

本発明の無機系繊維シート（以下、単に「無機系繊維シート」と表記する場合は第１無機系繊維シートと第２無機系繊維シートの両方を指す）は、無機系繊維シートの幅方向における破断強度Ｓｃの、無機系繊維シートの長手方向における破断強度Ｓｍに対する比（Ｓｍ／Ｓｃ）が１．５以上であるのが好ましい。このように、比（Ｓｍ／Ｓｃ）が１．５以上であると、無機系繊維が無機系繊維シートの長手方向により配向しているため、長手方向における機械的強度が高く、取り扱い性により優れているためである。前記比（Ｓｍ／Ｓｃ）の値が大きければ大きい程この傾向は強くなるため、比（Ｓｍ／Ｓｃ）は２以上であるのがより好ましく、２．５以上であるのが更に好ましい。なお、比（Ｓｍ／Ｓｃ）の上限は特に限定するものではない。この「破断強度」は前述の第２無機系繊維シートと同様に測定して得られる値であり、無機系繊維シートの長手方向は前述の通り、無機系繊維シートの生産方向であり、無機系繊維シートの幅方向は前記長手方向に直交する方向をいう。

【００２３】

本発明の無機系繊維シートは、無機成分を主体とする無機系繊維を主体としている。

【００２４】

この無機系繊維の平均繊維径が２μｍ以下であると、柔軟性に優れており、また表面積が広いことによって各種機能（例えば、濾過性能、機能性物質による機能発揮性能など）が優れている。より好ましい平均繊維径は１μｍ以下であり、更に好ましい平均繊維径は０．６μｍ以下である。他方、無機系繊維の平均繊維径の下限は特に限定するものではないが、０．０１μｍ程度が適当である。

【００２５】

本発明における「繊維径」は、繊維横断面形状が円形である場合は、その直径をいい、繊維横断面形状が非円形である場合は、その断面積と同じ面積を有する円の直径を繊維径とみなす。また、「平均繊維径」は繊維１００点における繊維径の平均値をいう。

【００２６】

なお、無機系繊維はどの点においても繊維径が２μｍ以下であるのが好ましく、１μｍ以下であるのがより好ましく、０．６μｍ以下であるのが更に好ましい。

【００２７】

また、無機系繊維の平均繊維径Ｄａの、繊維径の標準偏差Ｄｄに対する比（Ｄｄ／Ｄａ）が０．８以下であるのが好ましい。このように、比（Ｄｄ／Ｄａ）の値が小さいと、繊維径が揃っており、濾過性能や分離性能等の各種性能にバラツキのない無機系繊維シートで

あることができるためである。この比（Ｄｄ／Ｄａ）の値が小さければ小さい程、前記性能に優れているため、好ましい比（Ｄｄ／Ｄａ）は０．６以下であり、更に好ましい比（Ｄｄ／Ｄａ）は０．４以下である。他方、比（Ｄｄ／Ｄａ）の下限は特に限定するものではないが、理論上全部同じ繊維径の場合の０である。なお、繊維径の標準偏差値Ｄｄは次の式から得られる値をいう。

$Dd = \{ (n\Sigma D^2 - (\Sigma D)^2) / n(n-1) \}^{1/2}$

ここで、Ｄは個々の無機系繊維の繊維径（μｍ）を意味し、ｎは測定点数である１００を意味する。

【００２８】

更に、本発明の無機系繊維は実質的に連続した長繊維であるのが好ましい。このように長繊維であることによって、繊維が脱落しにくい無機系繊維シートであることができるためである。

【００２９】

本発明の無機系繊維シートに含まれる無機系繊維は、無機成分を主体としている。つまり、無機系成分が５０ｍａｓｓ％以上を占めており、好ましくは６０ｍａｓｓ％以上、より好ましくは７５ｍａｓｓ％以上を占めている。

【００３０】

この無機成分を構成する元素は特に限定するものではないが、例えば、リチウム、ベリリウム、ホウ素、炭素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、硫黄、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、セシウム、バリウム、ランタン、ハフニウム、タンタル、タングステン、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、又はルテチウムなどを挙げることができる。

【００３１】

また、前記元素を含む化合物として前記元素の酸化物を挙げることができ、具体的には、SiO_2、Al_2O_3、B_2O_3、TiO_2、ZrO_2、CeO_2、FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3、VO_2、V_2O_5、SnO_2、CdO、LiO_2、WO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、In_2O_3、GeO_2、$PbTi_4O_9$、$LiNbO_3$、$BaTiO_3$、$PbZrO_3$、$KTaO_3$、$Li_2B_4O_7$、$NiFe_2O_4$、$SrTiO_3$などを挙げることができる。前記の無機成分は、一成分の酸化物から構成されていても、二成分以上の酸化物から構成されていても良い。例えば、$SiO_2-Al_2O_3$のニ成分から構成することができる。

【００３２】

本発明の無機系繊維シートを構成する無機系繊維は、上述のような無機成分以外に、有機成分を含んでいることができる。この有機成分として、例えば、シランカップリング剤、染料などの有機低分子化合物、ポリメチルメタクリレートなどの有機高分子化合物、などを挙げることができる。

【００３３】

また、本発明の無機系繊維は繊維内に、無機系又は有機系の微粒子を含んでいても良い。この無機系微粒子としては、例えば、酸化チタン、二酸化マンガン、酸化銅、二酸化珪素、活性炭、金属（白金など）を挙げることができ、有機系微粒子として、色素又は顔料などを挙げることができる。また、微粒子の平均粒径は特に限定されるものではないが、好ましくは０．００１～１μｍ、より好ましくは０．００２～０．１μｍである。このような微粒子を含んでいることによって、光学機能、多孔性、触媒機能、吸着機能、或いはイオン交換機能などを付与することができる。

【００３４】

本発明の無機系繊維シートは上述のような無機系繊維を主体とする、つまり、無機系繊維が無機系繊維シートの５０ｍａｓｓ％以上を占めており、好ましくは６０ｍａｓｓ％以上、より好ましくは７５ｍａｓｓ％以上を占めている。

【００３５】

なお、本発明の無機系繊維シートを構成する無機系繊維同士が絡むことによってその形態を維持していると、接着剤が存在していないことによって、汚染物質の発生を抑えることができるという効果を奏する。

【００３６】

また、本発明の無機系繊維シートを構成する無機系繊維は、例えば、ゲルを乾燥した状態にあっても、ゲルを不完全に焼結した状態にあっても、或いはゲルを完全に焼結した状態にあっても良い。

【００３７】

更に、本発明の無機系繊維シートは、無機系繊維以外に、有機系繊維及び／又は機能性粉体を含んでいることができる。有機系繊維を含んでいることによって機械的強度を向上させることができ、機能性粉体を含んでいることによって機能性粉体の機能を発揮することができる。

【００３８】

このような有機系繊維として、ポリオレフィン系繊維、ポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維などの合成繊維、レーヨン繊維などの再生繊維、アセテート繊維などの半合成繊維、綿、羊毛などの天然繊維を挙げることができる。

【００３９】

他方、機能性粉体として、例えば、酸化チタン、二酸化マンガン、酸化銅、二酸化珪素、活性炭、金属（白金など）の無機系粉体や、イオン交換樹脂、色素、顔料、薬剤などの有機系粉体を挙げることができる。この機能性粉体の平均粒径は特に限定するものではないが、好ましくは０．０１～１００μｍであり、より好ましくは０．０５～１０μｍである。このような機能性粉体を含んでいることによって、触媒機能、研磨機能、吸着機能、或いはイオン交換機能などを付与することができる。

【００４０】

本発明の無機系繊維シートは機械的強度に優れ、取り扱い易いものであるため、各種用途に適用することができ、例えば、ＨＥＰＡフィルタ用濾過材、ＵＬＰＡフィルタ用濾過材、クリーンルームフィルタ用濾過材、純水フィルタ用濾過材、耐熱フィルター用濾過材、排気ガスフィルタ用濾過材、液体フィルタ用濾過材、光触媒担持用基材、電池用セパレータ、プリント基板用基材、触媒シート、電気機械変換素子、微細気泡発生シート、触媒燃焼シート、太陽電池用カバー材、断熱材、又は液晶用スペーサー材などの用途に好適に使用することができる。

【００４１】

このような本発明の無機系繊維シートは、例えば、次のようにして製造することができる。

【００４２】

まず、（１）無機成分を主体とするゾル溶液を形成するゾル溶液調製工程を実施する。このゾル溶液は、本発明の製造方法で最終的に得られる無機系繊維シートを構成する無機系繊維、つまり無機系乾燥ゲル状繊維又は無機系焼結繊維を構成する元素を含む化合物を含む溶液（原料溶液）を、約１００℃以下程度の温度で加水分解させ、縮重合させることによって得ることができる。前記原料溶液の溶媒は、例えば、有機溶媒（例えばアルコール）又は水である。

【００４３】

この化合物を構成する元素は特に限定するものではないが、前述の無機系繊維を構成することのできる元素として列挙した元素を挙げることができ、この元素を含む化合物（特には酸化物）としても、前述の無機系繊維を構成することのできる化合物として列挙した化合物（特に酸化物）を挙げることができる。

【００４４】
前記のゾル溶液は、前記原料溶液に対して、前記化合物を縮重合させる処理を行うことにより得られ、主として無機成分からなる。すなわち、無機成分が５０ｍａｓｓ％以上を占めており、好ましくは６０ｍａｓｓ％以上、より好ましくは７５ｍａｓｓ％以上を占めている。
【００４５】
前記のゾル溶液は、後述する集積工程においてノズルからの紡糸が可能となる粘度を有していることが必要である。その粘度は、紡糸可能な粘度である限り特に限定されるものではないが、好ましくは０．１～１００ポイズ、より好ましくは０．５～２０ポイズ、特に好ましくは１～１０ポイズ、最も好ましくは１～５ポイズである。粘度が１００ポイズを超えると細繊維化が困難となり、０．１ポイズ未満になると繊維形状が得られなくなる傾向があるためである。なお、ノズル先端部分における雰囲気を原料溶液と同様の溶媒ガス雰囲気とする場合には、１００ポイズを超えるゾル溶液であっても紡糸可能な場合がある。
【００４６】
本発明で用いるゾル溶液は、上述のような無機成分以外に、有機成分を含んでいることができ、この有機成分として、例えば、シランカップリング剤、染料などの有機低分子化合物、ポリメチルメタクリレートなどの有機高分子化合物、などを挙げることができる。より具体的には、前記原料溶液に含まれる化合物がシラン系化合物である場合には、メチル基やエポキシ基で有機修飾されたシラン系化合物が縮重合したものを含んでいることができる。
【００４７】
前記原料溶液は、前記原料溶液に含まれる化合物を安定化する溶媒（例えば、有機溶媒（例えば、エタノールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド）又は水）、前記原料溶液に含まれる化合物を加水分解するための水、及び加水分解反応を円滑に進行させる触媒（例えば、塩酸、硝酸など）を含んでいることができる。また、前記原料溶液に含まれる、例えば、化合物を安定化させるキレート剤、前記化合物の安定化のためのシランカップリング剤、圧電性などの各種機能を付与することができる化合物、接着性改善、柔軟性、硬度（もろさ）調整のための有機化合物（例えば、ポリメチルメタクリレート）、あるいは染料などの添加剤を含んでいることができる。なお、これらの添加剤は、加水分解を行う前、加水分解を行う際、或いは加水分解後に添加することができる。更に、前記原料溶液は、前述のような無機系又は有機系の微粒子を含んでいることができる。
【００４８】
テトラエトキシシランの場合、水の量がアルコキシドの４倍（モル比）を超えると曳糸性のゾル溶液を得ることが困難になるため、アルコキシドの４倍以下であるのが好ましい。
【００４９】
触媒として塩基を使用すると、曳糸性のゾル溶液を得ることが困難になるため、塩基を使用しないのが好ましい。
【００５０】
反応温度は使用溶媒の沸点以下であれば良いが、低い方が適度に反応速度が遅く、曳糸性のゾル溶液を形成しやすい。あまり低すぎても反応が進行しにくいため、１０℃以上であるのが好ましい。
【００５１】
次いで、（２）前記ゾル溶液をノズルから押し出すとともに、押し出したゾル溶液に電界を作用させることにより繊維化して、無機系ゲル状繊維を形成し、支持体上に無機系ゲル状繊維を集積させて、無機系ゲル状繊維シートを形成する集積工程を実施する。
【００５２】
このゾル溶液の押し出し方向は特に限定するものではないが、ゾル溶液の滴下が生じにくいように、ノズルからの押し出し方向と重力の作用方向とが一致しないのが好ましい。特には、重力の作用方向と反対方向又は重力の作用方向と直角方向にゾル溶液を押し出すの

が好ましい。

【００５３】

このゾル溶液を押し出すノズルの直径は、無機系繊維（無機系乾燥ゲル状繊維又は無機系焼結繊維）の繊維径によって変化する。例えば、無機系繊維の繊維径が２μｍ以下の場合には、ノズルの直径が０．１～３ｍｍ程度であるのが好ましい。

【００５４】

また、ノズルは金属製であっても、非金属製であっても良い。ノズルが金属製であればノズルを１つの電極として使用することができ、ノズルが非金属製である場合には、ノズル内に電極を設置することにより、押し出したゾル溶液に電界を作用させることができる。

【００５５】

このようなノズルからゾル溶液を押し出した後、押出物に電界を作用させることにより延伸して繊維化し、無機系ゲル状繊維を形成する。この電界は、目的とする無機系繊維（無機系乾燥ゲル状繊維又は無機系焼結繊維）の繊維径、ノズルと支持体との距離、原料溶液の溶媒、ゾル溶液の粘度などによって変化するため、特に限定するものではないが、例えば、無機系繊維の繊維径を３μｍ以下程度とする場合には、０．５～５ｋＶ／ｃｍであるのが好ましい。印加する電界が大きければ、その電界値の増加に応じて無機系ゲル状繊維の繊維径が細くなるが、５ｋＶ／ｃｍを超えると、空気の絶縁破壊が生じやすいので好ましくない。また、０．５ｋＶ／ｃｍ未満になると、繊維形状となりにくい。

【００５６】

電界を印加することにより、ゾル溶液に静電荷が蓄積され、支持体側の電極によって電気的に引張られ、引き伸ばされて繊維化する。電気的に引き伸ばしているため、無機系ゲル状繊維が支持体に近づくにしたがって、電界により繊維の速度が加速され、より細い繊維となる。また、溶媒の蒸発によって細くなり、静電気密度が高まり、その電気的反発力によって分裂し、更に細径の無機系ゲル状繊維になると考えている。

【００５７】

このような電界は、例えば、ノズル（金属製ノズルの場合にはノズル自体、非金属製ノズルの場合にはノズル内の電極）と支持体との間に電位差を設けることによって、作用させることができる。例えば、ノズルに電圧を印加するとともに支持体をアースすることによって電位差を設けることができるし、逆に、支持体に電圧を印加するとともにノズルをアースすることによって電位差を設けることもできる。

【００５８】

このように電界を作用させ、繊維化した無機系ゲル状繊維を支持体上に集積させる。支持体は特に限定されるものではないが、例えば、円筒状ドラム、長尺状ベルトなどを挙げることができる。なお、これら支持体は集積した無機系ゲル状繊維を剥がしやすいように、支持体の集積面表面が凹凸構造を有するのが好ましい。

【００５９】

前述のように支持体を電極の１つとして使用する場合には、支持体は体積抵抗が10^{9}Ω以下の導電性材料（例えば、金属製）からなるのが好ましい。一方、ノズル側から見て、支持体よりも後方に対向電極として導電性材料を配置する場合には、支持体は必ずしも導電性材料である必要はない。後者のように、支持体よりも後方に対向電極を配置する場合、支持体と対向電極とは直接接触していても良いし、離間していても良い。

【００６０】

なお、支持体上に、有機系繊維及び／又は機能性粉体を配置しておき、これら材料の上に無機系ゲル状繊維を集積させて複合することもできる。

【００６１】

また、ノズルから押し出され、電界を作用させて繊維化された無機系ゲル状繊維が支持体に到着する前に、その無機系ゲル状繊維に対して、有機系繊維及び／又は機能性粉体をエアガン等によって吹き付けることができ、この方法によれば、これら吹き付けた有機繊維及び／又は機能性粉体と無機系ゲル状繊維とが混合した状態で、支持体に集積させることができる。このような有機繊維及び／又は機能性粉体の吹き付けは、無機系ゲル状繊維が

支持体へ向かう方向に対して任意の方向から実施することができ、例えば、無機系ゲル状繊維が支持体へ向かう方向に対して直角方向や斜め方向から吹き付けることができる。

【００６２】

本発明においては、無機系ゲル状繊維を支持体で集積させる際に、支持体を２００ｍ／ｍｉｎ．以上の速さで移動させることが重要である。このように、支持体を高速で移動させることにより、無機系繊維である無機系乾燥ゲル状繊維又は無機系焼結繊維の配向方向を無機系繊維シートの長手方向と近似させることによって、前述のような繊維配向の標準偏差値をもつ第１無機系繊維シートや、前述のような目付あたりの破断強度を有する第２無機系繊維シートを製造することが可能となった。また、このように支持体を移動させることにより、前述のような比（Ｓｍ／Ｓｃ）をもつ無機系繊維シートとすることも可能となった。

【００６３】

支持体の移動速度が２００ｍ／ｍｉｎ．以上であれば、前述のような無機系繊維シートとしやすいが、支持体の移動速度が速ければ速いほど、この傾向は強くなるため、支持体の移動速度は３００ｍ／ｍｉｎ．以上であるのが好ましく、４００ｍ／ｍｉｎ．以上であるのが更に好ましい。なお、支持体の移動速度の上限は特に限定するものではない。

【００６４】

次いで、（３）前記無機系ゲル状繊維シートを乾燥して無機系乾燥ゲル状繊維シートを形成する乾燥工程を実施する。この乾燥工程によって、無機系乾燥ゲル状繊維を含む無機系繊維シートを製造することができる。

【００６５】

この乾燥温度は無機系ゲル状繊維を構成成分によって変化するため特に限定するものではないが、有機成分の分解温度未満の温度、例えば、２００℃以下程度の温度で実施するのが好ましい。この乾燥はオーブンなどで加熱することによって実施することができるし、凍結乾燥或いは超臨界乾燥によっても実施することができる。

【００６６】

この乾燥工程においては、各種用途に適用するのに必要な取り扱い強度を有するまで、例えば、前述のような破断強度を有するまで乾燥する。なお、無機系乾燥ゲル状繊維は相互に絡み合っており、部分的には溶媒の揮発による接着によって結合している。

【００６７】

本発明においては、無機系ゲル状繊維シート又は無機系乾燥ゲル状繊維シートを焼結することによって、無機系焼結繊維からなる無機系焼結繊維シートを製造することができる。この無機系焼結繊維シートは強度及び耐熱性に優れている。

【００６８】

まず、無機系乾燥ゲル状繊維シートを焼結する場合について説明する。

【００６９】

この焼結温度は無機系乾燥ゲル状繊維を構成する無機成分によって変化するため、特に限定されるものではないが、例えば、無機成分と有機成分とを含む無機系乾燥ゲル状繊維を、温度約２００℃以上、有機成分の分解温度未満で焼結すれば、有機成分が残留した無機系焼結繊維シートを製造することができ、この無機系焼結繊維シートは残留した有機成分の機能（例えば、接着性改善、柔軟性、硬さ（もろさ）調整、色素などの光学機能、撥水性）を発揮することができる。また、有機成分の分解温度以上で焼結すれば、無機成分のみからなり、強度及び耐熱性の優れる無機系焼結繊維を含有する無機系焼結繊維シートを製造することができる。

【００７０】

より具体的には、無機系乾燥ゲル状繊維が有機成分を含むシリカ成分からなる場合、２００～４００℃程度の温度で焼結すれば、有機成分の残留したシリカ焼結繊維を含み、接着性改善、柔軟性、硬さ（もろさ）調整、色素などの光学機能、撥水性の機能を有する無機系焼結繊維シートを製造することができ、８００℃以上の温度で焼結すれば、有機成分を含まないシリカ焼結繊維を含む無機系焼結繊維シートを製造することができる。

【００７１】
無機系ゲル状繊維シートを乾燥することなく、直接焼結する場合、無機系乾燥ゲル状繊維シートを焼結する方法と全く同様にして焼結を実施することができる。但し、いきなり焼結温度で焼結すると、無機系ゲル状繊維シートが急激に収縮して損傷する場合があるため、焼結温度まで徐々に昇温して焼結するのが好ましい。
【００７２】
なお、このようにして製造した無機系繊維シートを構成する無機系繊維（無機系乾燥ゲル状繊維又は無機系焼結繊維）は、基本的に連続した長繊維である。そのため、脱落が生じにくいという効果も奏する。
【００７３】
また、無機系繊維の平均繊維径が２μｍ以下である無機系繊維シートは、電界強度、ノズルからのゾル溶液の吐出量、ゾル溶液中における溶媒量、及び吐出部における雰囲気（ゾル溶液と同様の溶媒ガス雰囲気となっているかどうか）を調節することによって製造することができる。
【００７４】
無機系繊維の平均繊維径Ｄａの、繊維径の標準偏差Ｄｄに対する比（Ｄｄ／Ｄａ）が０．８以下である無機系繊維シートは、ゾル溶液の吐出と電界の釣り合いのバランスを保たせることにより製造することができる。なお、このようにゾル溶液の吐出と電界の釣り合いのバランスを保たせることにより、ショットのない無機系繊維シートを製造できる。
【００７５】
本発明の無機系繊維シートの製造方法を、製造装置の概念図である図１をもとに説明する。
【００７６】
まず、前述のようにして調製されたゾル溶液は、ゾル溶液貯留部（図示せず）から定量ポンプ等（図示せず）によって、金属製のノズル１へと供給される。このノズル１への供給量は特に限定されるものではないが、ノズル１本あたり０．０１ｍＬ／時間～１００ｍＬ／時間で変化させることができる。なお、図１においては、１本のノズルを備えているが、無機系繊維シートの幅等に応じて適宜設定することができ、２本以上であっても良い。
【００７７】
このようにノズル１へ供給されたゾル溶液は、ノズル１から押し出される。一方、前記ノズル１に対して電圧が印加され、支持体である円筒状ドラム２はアースされているため、ノズル１と円筒状ドラム２との間には電界が形成され、この電界によって押し出されたゾル溶液は延伸されて繊維化し、無機系ゲル状繊維が形成される。なお、電界強度を０．５～５ｋＶ／ｃｍに調整できるように、ノズル１と円筒状ドラム２との距離を１０～５００ｍｍ程度、好ましくは５０～３００ｍｍ程度に設定できるように、ノズル１の位置を変えることができるのが好ましい。また、前記方法とは逆に、ノズル１をアースし、円筒状ドラム２に電圧を印加しても良い。
【００７８】
なお、円筒状ドラム２はワイヤー等を介して駆動モーター３と接続されており、駆動モーター３の設定を調節することにより、円筒状ドラム２の表面速度を２００ｍ／ｍｉｎ．以上に設定できるようになっている。そのため、無機系ゲル状繊維を無機系ゲル状繊維シートの長手方向に配向させることができる。なお、円筒状ドラム２に替えて、長尺状ベルトを使用することができる。
【００７９】
また、図示していないが、ノズル１の先端部分が乾燥すると、ゾル溶液が硬化しやすいため、ノズル１の先端部分における雰囲気を原料溶液と同様の溶媒ガス雰囲気としたり、ゾル溶液中に沸点が１００℃以上の高沸点溶媒（例えば、ブタノールなど）を添加して、ノズル１の先端部分における乾燥を防止するのが好ましい。
【００８０】
ノズル１から押し出されたゾル溶液を延伸して繊維化された無機系ゲル状繊維は、円筒状

ドラム２上に集積され、無機系ゲル状繊維シートを形成する。この円筒状ドラム２は矢印ａの方向へ２００ｍ／ｍｉｎ．以上の表面速度で回転するため、無機系ゲル状繊維を無機系ゲル状繊維シートの長手方向に配向させながら集積する。この集積量は円筒状ドラム２の表面速度、ノズルからの押し出し量、ノズル数などによって、調節することができる。

【００８１】

この円筒状ドラム２上に集積した無機系ゲル状繊維シートは、所望集積量（目付）となった後に円筒状ドラムから剥がされ、ヒーター（図示せず）へと供給され、ヒーターの熱によって乾燥され、無機系乾燥ゲル状繊維を含む無機系乾燥ゲル状繊維シートとなる。又は、無機系ゲル状繊維シートは円筒状ドラムから剥がされ、焼結炉（例えば、電気炉）へと供給され、焼結炉の熱によって焼結され、無機系焼結繊維を含む無機系焼結繊維シートとなる。或いは、前記無機系乾燥ゲル状繊維シートを焼結炉によって焼結して、無機系焼結繊維シートとなる。

【００８２】

このように無機系繊維シート（無機系乾燥ゲル状繊維シート又は無機系焼結繊維シート）を製造する際には、ゾル溶液を押し出すノズル１からは原料溶液中の溶媒が揮発するため、ノズル１及び円筒状ドラム２を含む紡糸室４は前記溶媒による影響を受けない材料から構成されているのが好ましい。また、紡糸室４は揮発した溶剤を排気しやすいように、気体供給部６と排気部５を備えているのが好ましい。

【００８３】

また、紡糸室４の内部雰囲気は、安定した紡糸を実施できるように、温度及び湿度が調節されているのが好ましい。より具体的には、温度は４０℃以下に設定されているのが好ましく、特には２５℃前後に設定されているのが好ましい。他方、相対湿度は６０％以下に設定されているのが好ましく、５０％以下に設定されているのがより好ましい。

【００８４】

このような本発明の無機系繊維シート（無機系乾燥ゲル状繊維シート又は無機系焼結繊維シート）の製造方法によれば、無機系繊維（無機系乾燥ゲル状繊維又は無機系焼結繊維）の絡合によって形態を維持した無機系繊維シートを製造できるため、接着剤を使用することによる弊害のない無機系繊維シートを製造することができる。

【００８５】

以下に、本発明の実施例を記載するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【００８６】

【実施例】

（実施例１）

（１）ゾル溶液調製工程

金属化合物としてテトラエトキシシラン、溶媒としてエタノール、加水分解のための水、及び触媒として１規定の塩酸を、１：５：２：０．００３のモル比で混合し、温度７８℃で、１０時間の還流操作を行い、次いで、溶媒をロータリーエバポレーターにより除去して濃縮した後、温度６０℃に加温して、粘度が２ポイズのゾル溶液を形成した。

【００８７】

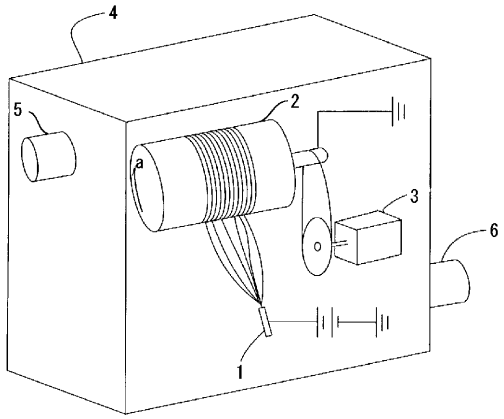
（２）集積工程

次いで、１本のステンレス製ノズル（内径：０．６ｍｍ）から１ｍＬ／時間の割合でゾル溶液を、重力の作用方向と反対方向へ押し出すとともに、ノズルに電圧（－２０ｋＶ）を印加し、支持体であるステンレス製円筒状ドラム（集積表面に凹凸構造を有する）をアースして、前記押し出したゾル溶液に電界（２ｋＶ／ｃｍ）を作用させることによって繊維化し、無機系ゲル状長繊維を形成して、回転するステンレス製円筒状ドラム上に集積させ、無機系ゲル状長繊維シートを形成した。なお、ノズルとステンレス製円筒状ドラムとの距離は１０ｃｍとし、ステンレス製円筒状ドラムの表面速度を２１０ｍ／ｍｉｎ．とした。また、この集積工程は温度２３℃、相対湿度４５％に設定された紡糸室内で実施した。

【００８８】

（３）乾燥工程
次いで、前記無機系ゲル状長繊維シートを温度１５０℃に設定されたヒーターにより乾燥して、無機系乾燥ゲル状長繊維（SiO_2からなる）からなる無機系乾燥ゲル状長繊維シートを製造した。
【００８９】
（４）焼結工程
次いで、この無機系乾燥ゲル状長繊維シートを温度８００℃で１時間焼成し、完全にガラス化させて、石英ガラス焼結長繊維からなる石英ガラス焼結長繊維シート（目付：４．２ｇ／m^2、厚さ：１９μｍ）を製造した。この石英ガラス焼結長繊維シートは石英ガラス焼結長繊維同士が絡んでおり、一部接着した状態が観察された。
【００９０】
（実施例２）
実施例１の集積工程におけるステンレス製円筒状ドラムの表面速度を４２０ｍ／ｍｉｎ．としたこと以外は実施例１と全く同様にして、石英ガラス焼結長繊維からなる石英ガラス焼結長繊維シート（目付：２．７ｇ／m^2、厚さ：１２μｍ）を製造した。この石英ガラス焼結長繊維シートは石英ガラス焼結長繊維同士が絡んでおり、一部接着した状態が観察された。
【００９１】
（比較例１）
実施例１の集積工程におけるステンレス製円筒状ドラムの表面速度を６ｍ／ｍｉｎ．としたこと以外は実施例１と全く同様にして、石英ガラス焼結長繊維からなる石英ガラス焼結長繊維シート（目付：５．５ｇ／m^2、厚さ：２５μｍ）を製造した。この石英ガラス焼結長繊維シートは石英ガラス焼結長繊維同士が絡んでおり、一部接着した状態が観察された。
【００９２】
（比較例２）
実施例１の集積工程におけるステンレス製円筒状ドラムの表面速度を６０ｍ／ｍｉｎ．としたこと以外は実施例１と全く同様にして、石英ガラス焼結長繊維からなる石英ガラス焼結長繊維シート（目付：３．９ｇ／m^2、厚さ：１８μｍ）を製造した。この石英ガラス焼結長繊維シートは石英ガラス焼結長繊維同士が絡んでおり、一部接着した状態が観察された。
【００９３】
（各種物性の測定）
実施例１～２及び比較例１～２の石英ガラス焼結長繊維シートの「繊維配向の標準偏差値」、「長手方向における目付あたりの破断強度」、「比（Ｓｍ／Ｓｃ）」、「平均繊維径」及び「比（Ｄｄ／Ｄａ）」を前述の方法により測定した。また、実際の取り扱い性について、優れているものを○、扱いにくいものを×と評価した。これらの結果は表１に示す通りであった。
【００９４】
【表１】

	繊維配向の標準偏差値	目付あたりの破断強度(mN／cm)	(Sm/Sc)	平均繊維径（μm）	(Dd/Da)	取り扱い性
実施例１	２８	６４１	２．９	０．５２	０．３２	○
実施例２	２１	６７４	４．６	０．５９	０．３７	○
比較例１	４０	２８２	１	０．６	０．２７	×
比較例２	３６	３９９	１．１	０．４８	０．４	×

【００９５】
この表１から明らかなように、繊維配向の標準偏差値が３０以下である本発明の無機系繊維シート、長手方向における目付あたりの破断強度が４００ｍＮ／ｃｍ以上である本発明の無機系繊維シート、及び比（Ｓｍ／Ｓｃ）が１．５以上である本発明の無機系繊維シートは取り扱い性に優れるものであった。
【００９６】
【発明の効果】
本発明の無機系繊維シートは、機械的強度に優れ、取り扱い性の優れるものである。
【００９７】
本発明の無機系繊維シートの製造方法によれば、機械的強度に優れ、取り扱い性の優れる無機系繊維シートを製造することができる。
【００９８】
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の無機系繊維シートを製造できる装置の概念図
【符号の説明】
１　ノズル
２　円筒状ドラム
３　駆動モーター
４　紡糸室
５　排気部
６　気体供給部

【図１】