

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4076503号
(P4076503)

(45) 発行日 平成20年4月16日 (2008. 4. 16)

(24) 登録日 平成20年2月8日 (2008. 2. 8)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 71/02 (2006. 01)
B O 1 D 61/36 (2006. 01)
B O 1 D 69/02 (2006. 01)
B O 1 D 69/10 (2006. 01)
C O 2 F 1/44 (2006. 01)

B O 1 D 71/02
 B O 1 D 71/02 5 0 0
 B O 1 D 61/36
 B O 1 D 69/02
 B O 1 D 69/10

請求項の数 26 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-570968 (P2003-570968)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月14日 (2003. 1. 14)
 (65) 公表番号 特表2005-518272 (P2005-518272A)
 (43) 公表日 平成17年6月23日 (2005. 6. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/000257
 (87) 国際公開番号 W02003/072231
 (87) 国際公開日 平成15年9月4日 (2003. 9. 4)
 審査請求日 平成17年9月2日 (2005. 9. 2)
 (31) 優先権主張番号 102 08 280.4
 (32) 優先日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
 ウザー シュトラーセ 1-11
 Rellinghauser Stras
 se 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー繊維を有する支持体をベースとするセラミック膜、その製造方法及び使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多数の開口を備えた平面状のフレキシブルな支持体と、その支持体上又は支持体中に存在する、無機成分を有する多孔性の被覆とを有する膜において、支持体の材料が $1 \sim 25 \mu\text{m}$ の直径を有するポリマー繊維の不織布から選択され、その際に、この不織布は 50% よりも高い多孔性を有し、この支持体は $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の厚さを有し、かつこの被覆は金属 Al、Zr、Si、Ti 及び／又は Y の酸化物を有する、支持体の多孔性のセラミック被覆であることを特徴とする、膜。

【請求項 2】

ポリマー繊維が、ポリアクリルニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル及び／又はポリオレフィンから選択されることを特徴とする、請求項 1 記載の膜。

【請求項 3】

支持体の多孔性が $50 \sim 97\%$ であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の膜。

【請求項 4】

膜が $10 \sim 70\%$ の多孔性を有することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の膜。

【請求項 5】

膜が、 $10 \sim 2000 \text{ nm}$ の平均孔径を有することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の膜。

10

20

【請求項 6】

膜が、 1 N/cm よりも高い引張強度を有することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の膜。

【請求項 7】

膜を損傷することなしに 100 m までの半径にまで曲げることができることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の膜。

【請求項 8】

膜を損傷することなしに 2 mm までの半径にまで曲げることができることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の膜。

【請求項 9】

$1 \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ の直径を有するポリマー繊維の不織布から選択される、 $10 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有し、 50% よりも高い多孔性を有する支持体に被覆を設け、その際、この被覆は金属 Al 、 Zr 、 Si 、 Ti 及び／又は Y の酸化物を有する、支持体の多孔性のセラミック被覆であり、この被覆は支持体上及び支持体中に懸濁液を塗布しかつ少なくとも 1 回加熱することにより設置され、加熱の際に支持体上及び支持体中の懸濁液は硬化され、その際、懸濁液は金属 Al 、 Zr 、 Si 、 Ti 及び／又は Y の少なくとも 1 種の酸化物及びゾルを有することを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の膜の製造方法。

【請求項 10】

懸濁液を、印刷、押圧、圧入、ローラ塗布、ブレード塗布、刷毛塗り、浸漬、吹き付け又は流延塗布により支持体上及び支持体中に塗布することを特徴とする、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

ポリマー繊維が、ポリアクリルニトリル、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル及び／又はポリオレフィンから選択されることを特徴とする、請求項 9 又は 10 記載の方法。

【請求項 12】

懸濁液が、少なくとも 1 種の金属酸化物ゾル、少なくとも 1 種の半金属酸化物ゾル又は少なくとも 1 種の複合金属酸化物ゾル又はこれらのゾルの混合物を有し、少なくとも 1 種の無機成分を少なくとも 1 種のこのゾル中に懸濁させることにより製造されることを特徴とする、請求項 9 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

ゾルを、少なくとも 1 種の金属化合物、少なくとも 1 種の半金属化合物又は少なくとも 1 種の複合金属化合物を、水又は酸又は前記化合物の混合物で加水分解することにより得ることを特徴とする、請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

このゾルは 50% より少ない水及び／又は酸の割合を有することを特徴とする、請求項 12 又は 13 記載の方法。

【請求項 15】

元素 Zr 、 Al 、 Si 、 Ti 及び Y のアルコラート化合物から選択される、少なくとも 1 種の金属アルコラート化合物又は少なくとも 1 種の半金属アルコラート化合物、又は元素 Zr 、 Al 、 Si 、 Ti 及び Y の金属塩から選択される少なくとも 1 種の金属硝酸塩、金属炭酸塩又は金属ハロゲン化物を、金属化合物として加水分解することを特徴とする、請求項 12 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

無機成分として、元素 Y 、 Zr 、 Al 、 Si 及び Ti の酸化物から選択される、少なくとも 1 種の酸化物を懸濁させることを特徴とする、請求項 9 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 17】

懸濁された成分の質量割合は使用したゾルの $0.1 \sim 500$ 倍に相当することを特徴と

10

20

30

40

50

する、請求項9から16までのいずれか1項記載の方法。

【請求項18】

懸濁液に定着剤が添加されていることを特徴とする、請求項9から17までのいずれか1項記載の方法。

【請求項19】

懸濁液の塗布の前に支持体の繊維上に定着剤を設けることを特徴とする、請求項9から18までのいずれか1項記載の方法。

【請求項20】

定着剤が、有機官能性シラン及び／又は元素Zr、Al、Si又はTiの酸化物から選択されることを特徴とする、請求項18から19までのいずれか1項記載の方法。

10

【請求項21】

定着剤が、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シランから選択されることを特徴とする、請求項20記載の方法。

【請求項22】

支持体上及び支持体中に存在する懸濁液を50～350℃で加熱することにより硬化させることを特徴とする、請求項9から21までのいずれか1項記載の方法。

【請求項23】

20

加熱を0.5～10分で、110～280℃の温度で行うことを特徴とする、請求項22記載の方法。

【請求項24】

請求項1から8までのいずれか1項記載の膜の、バッテリー中のセパレータとしての使用。

【請求項25】

請求項1から8までのいずれか1項記載の膜の、限外濾過膜、ナノフィルトレーション膜、逆浸透膜、ガス分離膜又はパーバレーション膜用の支持体としての使用。

【請求項26】

請求項1から8までのいずれか1項記載の膜の、精密濾過膜としての使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー繊維又は天然繊維をベースとする支持体とセラミック被覆とを有する膜、特に精密濾過膜、並びにその製造方法及びその使用に関する。

【0002】

セラミックを有する複合材料が使用される多様な用途は公知である。

【0003】

セラミックを有する複合材料の利点は、セラミック被覆がたいの化学物質、例えば溶剤に対して化学的に不活性であり、かつ更に酸又はアルカリ液に対してほぼ安定であることにある。この理由から、金属を化学的影響から保護するために、金属はセラミックで被覆されることが多い。セラミックで被覆された複合材料の多孔性の表面によって、更に後から設置される塗料又は保護被覆の耐摩耗性も高まる。セラミック自体は、更に、その多孔性表面に基づき膜又はフィルタとしての使用に極めて良好に適している。

40

【0004】

セラミックもしくはセラミックを有する複合材料の欠点はセラミックの脆性である。セラミックで被覆された材料は、従って極めて衝撃に敏感であり、このセラミック被覆はセラミックの表面が損傷されることなく機械的応力にほとんど耐えられない。このようなセラミック複合材料を曲げるとセラミック層を損傷してしまうため、このようなセラミック複合材料の適応分野は現在なお限定的である。

50

【0005】

セラミック複合材料は、この欠点にもかかわらず、濾過工業又は膜工業においても使用されることが多い。

【0006】

EP 0 358 338には、金属酸化物ゾルを有する水溶液を塗布し、この溶液を表面、有利に平坦な金属表面上で硬化させ、この表面をセラミック層により保護できる方法が記載されている。この水溶液に、セラミック層の保護すべき表面上での付着を改善するために、金属酸化物粉末及び／又は付着改善剤を添加することができる。この方法は、物質を透過する支持体材料上に層を設置することを記載していない。

【0007】

WO 96/00198は、多様な材料の表面上にセラミック層を製造することを教示している。この記載された材料は、ナノフィルトレーションのための膜として使用することができる。この方法の場合に、二酸化チタンゾルに酸化アルミニウム粉末を分散させ、この際に塩酸が解膠のために使用される。

【0008】

US 4,934,139は、限外濾過又は精密濾過のためのセラミック膜の製造方法を教示している。このようなセラミック膜の製造のために、ゾル又は粒子懸濁液を多孔性金属支持体上に塗布し、焼結させる。多孔性支持体は特殊鋼－焼結金属又は特殊鋼織物であることができ、この空隙に金属粒子が焼結されている。100 μm を上回る空隙を有する金属織物は、この方法により金属粒子の焼結なしで製造できない。この方法は、懸濁液又はゾルが支持体材料の空隙に侵入することを回避する。

【0009】

US 5,376,442及びUS 5,605,628では、支持体材料中の空隙の調整のために、有機結合剤を被覆溶液中へ混入している。この結合剤は、硬化の際に再び除去しなければならず、このことはセラミック表面及び／又はセラミック構造において不規則性を生じさせかねない。

【0010】

同様に、DE 4210 413では、無機粉末がポリマー樹脂を用いて固定されている。この樹脂は、硬化の際に同様に再び除去しなければならず、このことはセラミック表面及び／又はセラミック構造において不規則性を生じさせかねない。

【0011】

WO 99/15262には、細孔を有する支持体材料をベースとするフレキシブルな物質透過性の複合材料が記載されている。この場合、支持体は多様な材料からなることができる。特に、ポリマーの有孔シート、ポリマーからなる織物、天然繊維、ガラス及び鋼又は金属不織布からなることもできる。この被覆は、ほとんど大部分が水もしくは強酸の水溶液からなり、その中にアルミニウム、チタン、ジルコニウム又はケイ素の酸化物の粒子を混入させたゾルを用いて行う。更に、このゾルはオルガノシリル化合物、例えばメチルトリエトキシシランを含有することもできる。この物質透過性の複合材料は、特に濾過において膜として使用される。

【0012】

今まで記載した全ての精密濾過膜は、わずかな膜透過流束を有する。このセラミック被覆は、更に脆性であり、かつこのような膜の使用時に付着がわずかすぎる場合に支持体から簡単に剥離してしまう。このような膜は使用不能である。

【0013】

従って、本発明の課題は、高い膜透過流束を有しかつ今まで公知の膜よりも耐久性であるフレキシブルな膜を提供することであった。

【0014】

意外にも、有孔シートの代わりにポリマー不織布材料を使用することが膜透過流束の明らかな向上を達成できることが見出された。これは不織布の大きな多孔性に基づく。更に、意外にも、ポリマーベースの不織布材料を有する膜は、ガラス又は金属の織物又は不織

10

20

30

40

50

布又はポリマーシート上のセラミック被覆を有する膜よりも明らかに耐久性がよくかつフレキシブルであることが確認できた。

【0015】

従って、本発明の対象は、多数の開口を備えた平面状のフレキシブルな支持体と、その支持体上又は支持体中に存在する、無機成分を有する多孔性の被覆とを有する膜であり、この膜は、支持体の材料がポリマー繊維又は天然繊維の不織布から選択され、その際に、この不織布は50%よりも高い多孔性を有しかつこの被覆は多孔性のセラミック被覆であることを特徴とする。

【0016】

更に、本発明の対象は、本発明による膜の製造方法であり、この方法は、多数の開口を備えた平面状のフレキシブルな支持体のその支持体上又は支持体中に被覆を設け、その際に、前記の支持体の材料はポリマー繊維の不織布から選択され、かつ前記の被覆は多孔性のセラミック被覆であり、この被覆は、支持体上及び支持体中に、少なくとも金属Al、Zr、Si、Sn、Ti及び／又はYの酸化物とゾルとを有する懸濁液を塗布し、支持体上及び支持体中の前記の懸濁液が硬化するように少なくとも1回加熱することにより設けることができる。

10

【0017】

同様に、本発明の対象は、バッテリー中のセパレータとして、限外濾過膜、ナノフィルトレーション膜、逆浸透膜、ガス分離膜又はパーバレーション膜又は精密濾過膜のための支持体としての本発明の膜の使用である。

20

【0018】

本発明による膜の利点は、特に、膜透過流束が慣用の膜の場合よりも明らかに大きいことにある。有孔ポリマーシートをベースとする膜と比べたこの膜透過流束の向上は約150%である。これは、不織布材料が既に使用したシートよりも明らかに大きな多孔性を有することに起因する。従って、不織布上に得られた材料の開放濾過面積(offene Filterflaeche)も明らかに大きい。これは、増大した有孔な濾過面積により濾過効率(つまり流束)も明らかに上昇させる。

【0019】

本発明による膜は更に、今までに市販された膜、特に複合膜よりも明らかに耐久性がある。これは、恐らく支持体として使用した不織布の不規則構造に基づく。織物を使用する場合、織り方に応じて規則的な間隔で結節、つまり繊維が重なる箇所が存在する。この規則的な結節は破断点又は折れ曲がり点を形成する、それというのもこの箇所でセラミック被覆は結節の間と同じ厚さではないためである。織物をベースとする膜の場合の結節のこの規則性は、穿孔と同様に作用し、かつこの箇所での膜の亀裂を生じさせかねない。支持体もしくはキャリアとして不織布を使用する場合には、この問題を解決することができる、それというのも不織布中には結節は規則的に配置されていないためである。

30

【0020】

本発明によるポリマー不織布で支持された膜の他の利点は、高流束膜のために使用することができる他の材料よりも極めて低コストであることにある。金属不織布のコストは、1平方メートルあたり約1250ユーロであるが、それに対してポリマー不織布のコストは1平方メートルあたり15ユーロより低い。従って、低コストで製造することができる複合材料膜が得られ、この膜が以前は高い価格のために達成できなかった新たな市場を開拓する。この市場は、特に飲料水及び廃水の濾過であり、この場合に、1平方メートルあたり500ユーロよりも高い価格の膜は使用できない。

40

【0021】

本発明による膜を次に記載するが、本発明はこの記載に制限されない。

【0022】

多数の開口を備えた平面状のフレキシブルな支持体と、その支持体上又は支持体中に存在する、無機成分を有する多孔性の被覆とを有する本発明による膜は、支持体の材料がポリマー繊維又は天然繊維の不織布から選択され、その際に、この不織布は50%よりも高

50

い多孔性を有しかつこの被覆は多孔性のセラミック被覆であることを特徴とする。この支持体は有利に50～97%、特に有利に60～90%、更に特に有利に70～90%の多孔性を有する。この多孔性は、この場合に不織布の体積(100%)－不織布の繊維の体積として定義され、つまり材料が占めていない不織布の体積の割合である。不織布の体積は、不織布の測量から算出することができる。繊維の体積は、観察した不織布の重量とポリマー繊維の密度とから得られる。支持体の大きな多孔性は、本発明による膜の高い多孔性をも可能にするため、本発明による膜を用いて高い膜透過流束を達成できる。

【0023】

本発明による膜は、更に有利に10～200 μm の厚さを有する支持体を有する。本発明による膜が、30～100 μm 、有利に25～50 μm 、特に有利に30～40 μm の厚さを有する支持体を有する場合が特に有利である。使用した支持体の厚さがわずかであることによって、この膜を通過する膜透過流束は慣用の膜の場合よりも大きくなる。

【0024】

このポリマー繊維は、有利にポリアクリルニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート及び／又はポリオレフィン、例えばポリプロピレン、ポリエチレン又はこれらのポリマーの混合物から選択される。しかしながら、他の公知の全てのポリマー繊維及び多くの天然繊維、例えば亜麻繊維、綿又は麻繊維も考慮できる。有利に、本発明による膜は、100℃より大きな軟化点及び110℃よりも大きな融点を有するポリマー繊維を有する。低い温度限界を有するポリマー繊維の場合には、適用分野も狭くなる。有利な膜は、150℃までの温度まで、有利に120～150℃の温度まで、特に有利に121℃の温度まで使用可能である。このポリマー繊維が1～25 μm 、有利に2～15 μm の直径を有する場合が有利である。ポリマー繊維が前記の範囲よりも明らかに太い場合には、支持体の柔軟性が、ひいては膜の柔軟性も損なわれる。

【0025】

本発明の範囲内で、ポリマー繊維とは、熱処理により化学的又は構造的に部分的に変化されたポリマー繊維、例えば部分的に炭化されたポリマーの繊維であると解釈される。

【0026】

支持体上及び支持体中に存在するセラミック被覆は、有利に金属Al、Zr、Si、Sn、Ti及び／又はYの酸化物を有する。支持体上及び支持体中に存在するセラミック被覆は、特に有利に金属Al、Zr、Ti及び／又はSiの酸化物を無機成分として有する。

【0027】

セラミック被覆もしくは被覆を構成する無機成分が、定着剤によって支持体と、特にポリマー繊維と結合している場合が有利である。典型的な定着剤は、有機官能性シラン、例えばDegussa社の商品名"Dynasilan"で供給されているような有機官能性シランであるが、純粋な酸化物、例えばZrO₂、TiO₂、SiO₂又はAl₂O₃もいくつかの繊維材料にとって適した定着剤であることができる。製造条件及び使用した定着剤に応じて、この定着剤は本発明による膜中になお検出可能に存在することもできる。

【0028】

不織布又は織物をまず定着剤であらかじめ被覆する場合が有利である。従って、このような膜は内部に不織布、有利にポリマー不織布を有し、この繊維は薄い層の定着剤(例えば、金属酸化物又はオルガノシラン化合物)を備えている。あらかじめ被覆されたポリマーの支持体中及び支持体上には多孔性セラミック材料が存在する。

【0029】

この被覆中には少なくとも1種の無機成分が、平均粒径1～250 nm、又は平均粒径251～10000 nm又は1000～10000 nm、特に有利に250～1750 nmの粒径フラクションで存在する。本発明による膜が、少なくとも1種の無機成分の少なくとも2つの粒径フラクションを有する被覆を有する場合が有利である。同様に、この被覆は、少なくとも2種の無機成分の少なくとも2種の粒径フラクションを有する場合も有

10

20

30

40

50

利である。この粒径比は、 $1:1 \sim 1:10000$ 、有利に $1:1 \sim 1:100$ であることができる。複合材料中の粒径フラクションの量比は、有利に $0.01:1 \sim 1:0.01$ であることができる。

【0030】

本発明による膜の材料透過性及び多孔性及びそれによる膜透過流束は、使用した無機成分の粒径によっても限定される。

【0031】

本発明の膜は $10\% \sim 70\%$ 、有利に $20\% \sim 60\%$ 、特に有利に $30\% \sim 50\%$ の多孔性を有する。この場合、多孔性は到達可能な、つまり開口した孔に関連する。この多孔性は、この場合公知の水銀細孔測定方法を用いて測定することができるか、又は開口した孔だけが存在すると仮定した場合に使用した使用物質の体積及び密度から算出することができる。本発明による膜の平均孔径は、有利に $10 \sim 2000 \text{ nm}$ 、特に有利に $50 \sim 800 \text{ nm}$ である。

【0032】

本発明による膜は、少なくとも 1 N/cm 、有利に 3 N/cm 、特に有利に 6 N/cm 以上の引張強さを有することを特徴とする。本発明による膜は有利に柔軟であり、 100 m 以下まで、有利に 50 mm 以下まで、特に有利に 2 mm 以下までの半径にまで、有利に損傷なく曲げられる。本発明による膜の良好な屈曲性は、精密濾過での使用の際に膜を通した突発的圧力変動を、膜が損傷されることなく問題なく耐えることができる。

【0033】

本発明による膜は、有利に、多数の開口を備えた平面状のフレキシブルな支持体がある支持体上及び支持体中に被覆を備え、前記の支持体の材料はポリマー繊維又は天然繊維の不織布から選択され、前記の不織布は 50% より高い多孔性を有し、かつ前記の被覆は多孔性のセラミック被覆であり、この被覆は支持体上に、金属 Al 、 Zr 、 Si 、 Sn 、 Ti 及び／又は Y の少なくとも1種の酸化物とゾルとを有する懸濁液を前記支持体上に塗布し、懸濁液が支持体上で及び支持体中で硬化される温度に少なくとも1回加熱することにより設けられることを特徴とする膜の製造方法により得られる。この懸濁液は、他の無機成分を有し、特に無機成分として既に前記したようなものを有することができる。

【0034】

この懸濁液は、例えば印刷、押圧、圧入、ローラ塗布、ブレード塗布、刷毛塗り、浸漬、吹き付け又は流延塗布により支持体上及び支持体中に塗布することができる。

【0035】

この支持体の材料は、有利に $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の厚さを有するポリマー繊維の不織布から選択するのが有利である。本発明による膜が、 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 、有利に $25 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さを有する支持体を有する場合が特に有利である。

【0036】

このポリマー繊維は、有利にポリアクリルニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート及び／又はポリオレインから選択される。しかしながら、他の公知の全てのポリマー繊維及び多くの天然繊維も使用可能である。有利に、本発明による膜は、 100°C より大きな軟化点及び 110°C よりも大きな融点を有するポリマー繊維を有する。低い温度限界を有するポリマー繊維の場合には、適用分野も狭くなる。有利な膜は、 150°C までの温度まで、有利に $120 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度まで、特に有利に 121°C の温度まで使用可能である。このポリマー繊維が $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、有利に $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の直径を有する場合が有利である。ポリマー繊維が前記の範囲よりも明らかに太い場合には、支持体の柔軟性が、ひいては膜の柔軟性も損なわれる。

【0037】

被覆の製造のために使用する懸濁液は、有利に例えばアルミニウム、チタン、ケイ素及び／又はジルコニウムの少なくとも1種の酸化物と少なくとも1種のゾル、少なくとも1種の半金属酸化物ゾル又は少なくとも1種の複合金属酸化物ゾル又はこれらのゾルの混合

物とを有し、かつこの少なくとも1種のゾル中に少なくとも1種の無機成分を懸濁させることにより製造される。

【0038】

このゾルは、少なくとも1種の化合物、有利に少なくとも1種の金属化合物、少なくとも1種の半金属化合物又は少なくとも1種の複合金属化合物の加水分解により得られる。加水分解すべき化合物として、有利に少なくとも1種の金属硝酸塩、金属塩化物、金属炭酸塩、金属アルコラート化合物又は少なくとも1種の半金属アルコラート化合物、特に有利に少なくとも1種の金属アルコラート化合物が加水分解される。金属アルコラート化合物又は半金属アルコラート化合物として、有利に元素Zr、Al、Si、Ti、Sn及びYのアルコラート化合物が加水分解されるか又は金属化合物として元素Zr、Al、Ti、Si、Sn及びYの元素の金属塩から選択される少なくとも1種の金属硝酸塩、金属炭酸塩又は金属ハロゲン化物が加水分解される。この加水分解は、有利に水、水蒸気、氷、又は酸又はこれらの化合物の組み合わせの存在で行われる。

【0039】

本発明による方法の一つの実施態様の場合には、加水分解すべき化合物の加水分解により粒子状のゾルが製造される。この粒子状のゾルはゾル中に加水分解により生じた化合物が粒子状で存在することを特徴とする。この粒子状のゾルは、上記のように又はW099/15262に記載されたように製造することができる。このゾルは、通常では極めて高い含水量を示し、この含水量は有利に50質量%より高い。加水分解すべき化合物を加水分解の前に、アルコール又は酸又はこれらの液体の組み合わせの中に添加することが有利である。この加水分解された化合物は、解膠のために少なくとも1種の有機酸又は無機酸で、有利に10～60%の有機酸又は無機酸で、特に有利に、硫酸、塩酸、過塩素酸、リン酸及び硝酸から選択される鉱酸又はこれらの酸の混合物で処理される。こうして製造された粒子状のゾルを、引き続き懸濁液の製造のために使用することができ、その際、懸濁液の製造は天然繊維不織布もしくはポリマーのゾルで前処理されたポリマー繊維不織布上への塗布のために適している。

【0040】

本発明による方法の他の一つの実施態様の場合には、加水分解すべき化合物の加水分解によりポリマーのゾルが製造される。このポリマーのゾルは、ゾル中に加水分解により生じた化合物がポリマーの形で（つまりより大きな空間にわたり鎖状に架橋して）存在することを特徴とする。このポリマーのゾルは、通常では水及び／又は水性の酸を50質量%より低く、有利に20質量%より著しく少なく有している。水及び／又は水性の酸の有利な割合に達するために、加水分解は有利に、加水分解すべき化合物が、加水分解可能な化合物の加水分解可能な基に対して0.5～10倍のモル比で、有利に半分のモル比の水、水蒸気又は水で加水分解されるように実施される。10倍の量までの水は、極めてゆっくりと加水分解する化合物、例えばテトラエトキシシランの場合に使用することができる。極めて急速に加水分解する化合物、例えばジルコニウムテトラエチラートは、この条件下で十分に粒子状のゾルを形成することができ、そのためこのような化合物の加水分解のために0.5倍の量の水を使用するのが有利である。有利な量より少ない量の水、水蒸気又は水を用いる加水分解は、同様に良好な結果を生じさせる。この場合に、半分のモル比の有利な量を50%よりも大きく下回るのも可能であるが、あまり有利ではない、それというのもこの値を下回った場合に加水分解は完全には行われず、このようなゾルをベースとする被覆はあまり安定ではない。

【0041】

ゾル中で所望の極めてわずかな割合の水及び／又は酸を有するこのポリマーのゾルを製造するために、加水分解すべき化合物は有機溶剤中に、特にエタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキサン、シクロヘキサン、酢酸エチル及びこれらの化合物の混合物中に溶かし、その後本来の加水分解を行う場合が有利である。こうして製造されたゾルは、本発明による懸濁液の製造のために又は前処理工程での定着剤として使用することができる。

10

20

30

40

50

【0042】

粒子状のゾルも、ポリマーのゾルも、ゾルとして本発明による懸濁液の製造方法に使用することができる。ちょうど記載されたように得られるゾルの他に、原則として市販のゾル、例えば硝酸ジルコニウムゾル又はシリカゾルを使用することもできる。懸濁液を支持体上に塗布しかつ硬化させることにより膜を製造する方法自体は、W0 99/15262から公知であるが、本発明の膜の製造に関する全てのパラメータもしくは使用物質は記載されていない。W099/15262に記載されたこの方法は、特に、この形態でポリマーの不織布材料上にぬぐい取ることなしに塗布不可能ある、それというのもここに記載された著しく水を含有するゾル系は主に疎水性のポリマー不織布を深く普遍的に濡らすことができないことが多く、この著しく水を含有するゾル系はたいていのポリマー不織布を濡らすことができないか又は濡らすことが極めて困難であるためである。不織布材料中で最もわずかししか濡れていない箇所でも、欠陥を有しかつそれにより使用不能な膜が得られかねないことが確認された。

10

【0043】

意外にも、濡れ挙動においてポリマーを適合させたゾル系もしくは懸濁液が、不織布材料に完全にしみ込み、従って欠陥のない被覆がえら得ることが見出された。本発明による方法の場合には、従ってゾルもしくは懸濁液の濡れ挙動の適合を行うのが有利である。この適合は、有利にポリマーのゾルもしくはポリマーのゾルからなる懸濁液の製造により行うのが有利であり、その際に、このゾルは1種以上のアルコール、例えばメタノール、エタノール又はプロパノール又はこれらの1種以上のアルコールと有利に脂肪族炭化水素との混合物を有する。しかしながら、ゾルもしくは懸濁液の濡れ挙動を、使用した支持体に適合させるために、このゾルもしくは懸濁液に添加することができる他の溶剤混合物も考慮できる。

20

【0044】

ゾル系及びこのゾル系から得られた懸濁液の基本的な変更が、ポリマーの不織布材料及び不織布材料中でのセラミック成分の付着挙動を明らかに改善することが確認された。このような良好な付着性は、粒子状のゾルシステムを用いては通常では得ることができない。従って、ポリマー繊維を有する支持体を、ポリマーゾルをベースとする懸濁液で被覆するか又は前の工程でポリマーゾルで処理することにより定着剤を備えるのが有利である。

30

【0045】

懸濁液の製造のために、無機成分として、元素Y、Zr、Ar、Si、Sn及びTiの酸化物から選択される少なくとも1種の酸化物がゾル中に懸濁されている場合が有利である。酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及び／又は二酸化ケイ素から選択される少なくとも1種の化合物である無機成分を懸濁するのが有利である。懸濁された成分の質量割合は、有利に使用されたゾルの0.1～500倍、特に有利に1～50倍、更に特に有利に5～25倍である。

【0046】

平均粒径1～10000nm、有利に1～10nm、10～100nm、100～1000nm又は1000～10000nm、特に有利に250～1750nm、更に特に有利に300～1250nmを有する少なくとも1種の無機成分を少なくとも1種のゾル中に懸濁させる場合が有利である。平均粒径250～1250nmを有する無機成分の使用により、膜の特に適した柔軟性及び多孔性が達成される。

40

【0047】

支持体としてのポリマー繊維上での無機成分の付着を改善するために、使用される懸濁液に、定着剤、例えば有機官能性シラン又は純粋な酸化物、例えばZrO₂、TiO₂、SiO₂又はAl₂O₃を混入することが有利である。この場合に、定着剤をポリマーのゾルをベースとする懸濁液に添加するのが有利である。定着剤としては、オクチルシラン、フッ化オクチルシラン、ビニルシラン、アミノ官能化シラン及び／又はグリシジル官能化シラン、例えばDegussa社のDynasilaneから選択される特別な化合物が使用可能である。

50

。ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）用の特に有利な定着剤は、例えばフッ化オクチルシランであり、ポリエチレン（PE）用のは、ビニルシラン、メチルシラン及びオクチルシランであり、その際にメチルシランだけの使用は最適ではなく、ポリアミド及びポリアミン用のは、アミノ官能化シランであり、ポリアクリレート及びポリエステル用のはグリシジル官能化シランであり、ポリアクリルニトリル用のは同様にグリシジル官能化シランを使用できる。他の定着剤も使用可能であるが、それぞれのポリマーに調整しなければならない。ポリマー支持体材料の被覆の場合にW0 99/15262中に記載されたメチルトリエトキシシランのゾル系への添加は、ポリマー繊維上でのセラミックの定着性の問題の比較的悪い解決策である。更に、60～100℃で30～120分の乾燥時間は、記載されたゾル系の場合に、耐加水分解性のセラミック材料を得るためには不十分である。つまり、この材料は長期間の貯蔵で水含有媒体中に溶解するかもしれない。他方で、W0 99/15262に記載された350℃を上回る熱処理は、ここで使用されたポリマー不織布の燃焼、ひいては膜の破壊を引き起こしかねない。この定着剤は、つまりこの硬化温度はポリマーの融点又は軟化点を下回りかつこの分解温度を下回るように選択しなければならない。本発明による懸濁液は定着剤として機能することができる化合物25質量%よりも明らかに低く、有利に10質量%よりも低く有するのが有利である。定着剤の最適な割合は、繊維及び／又は粒子を単分子状態の定着剤で被覆することから生じる。このために必要な量（グラム）の定着剤は、使用した酸化物、もしくは繊維の量に（g）材料の表面積（ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ）を掛け、かつ引き続き定着剤の相対的所要面積（ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ）により割ることにより得られ、その際、この相対的所要面積は300～400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ のオーダーにある。

【0048】

次の表は、不織布材料として使用したポリマータイプ用の有機官能性Si化合物をベースとする使用可能な定着剤に関する例示的な概要を含む。

【0049】

【表1】

ポリマー	有機官能基タイプ	定着剤
PAN	グリシジル メタクリル	GLYMO MEMO
PA	アミノ	AMEO, DAMO
PET	メタクリル ビニル	MEMO VTMO, VTEO, VTMOEO
PE, PP	アミノ ビニル メタクリル	AMEO, AMMO VTMO, VTEO, Silfin MEMO

【0050】

表中で、

AMEO＝3－アミノプロピルトリエトキシシラン

MAMO＝2－アミノエチル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン

GLYMO＝3－グリシジルオキシトリエトキシシラン

MEMO＝3－メタクリルオキシプロピルメトキシシラン

Silfin＝ビニルシラン＋開始剤＋触媒

VTEO＝ビニルトリエトキシシラン

VTMO＝ビニルトリメトキシシラン

V T M O E O = ビニルトリス (2 - メトキシエトキシ) シラン

本発明による被覆は、支持体中及び支持体上の懸濁液の硬化により支持体に設置される。本発明の場合に、支持体上及び支持体中に存在する懸濁液を 50 ~ 350 °C に加熱することにより硬化させることができる。ポリマーの支持体材料を使用する場合にその最大温度は支持体により設定されるため、この温度は相応して適合させることができる。本発明による方法の実施態様に依じて、支持体上及び支持体中に存在する懸濁液は 100 ~ 350 °C に加熱することにより、特に有利に 110 ~ 280 °C に加熱することにより硬化される。この加熱を 1 秒 ~ 60 分間で 100 ~ 350 °C の温度で行う場合が有利である。懸濁液を硬化させるために 110 ~ 300 °C、特に有利に 110 ~ 280 °C の温度で、有利に 0.5 ~ 10 分間加熱するのが特に有利である。

10

【0051】

膜の硬化の場合に、選択された温度の高さに依じて、いくつかのポリマー材料の場合に、この温度の影響下で、この化学構造を変化させることができ、その結果、引き続きこのポリマーはもはや出発状態もしくは改質の形で存在しない。ポリイミドの部分的な炭化、又はポリアクリルニトリルの場合に引き続く部分的な炭化によるいわゆる導電性ポリマーの形成を行うことができる。この効果は、常に支持体材料の特性の変更を生じさせる。これは適応に依じて特に意図されることができる、それというのも、それにより例えば耐溶剤性、耐酸性及び耐アルカリ性を高めることができるためである。この転移の程度は温度及び時間の影響に関する。

【0052】

20

本発明による複合体の加熱は、加熱された空気、熱風、赤外線放射を用いて又は先行技術による他の加熱法により行うことができる。

【0053】

本発明による方法の特別な実施態様の場合には、上記の定着剤は前の工程において支持体、特にポリマー不織布上に塗布される。このために、この定着剤は適当な溶剤、例えばエタノール中に溶かされる。この溶剤は、なお少量、有利に加水分解可能な基のモル量に対して 0.5 ~ 10 倍の量の水と、少量の酸、例えば HCl または HNO₃ を、Si-OR 基の加水分解及び縮合のための触媒として含有することもできる。公知の技術、例えば吹き付け、印刷、押圧、圧入、ローラ塗布、ブレード塗布、刷毛塗り、浸漬、噴霧又は流延塗布により、この溶剤は支持体に塗布され、この定着剤は 50 ~ 350 °C の熱処理により支持体に固定される。定着剤の塗布の後に初めて、本発明によるこの実施態様の場合には、懸濁液の塗布及び硬化が行われる。

30

【0054】

本発明による方法の他の実施態様の場合には、ポリマーのゾルを塗布及び硬化させる前処理工程において定着する層が塗布される。ポリマーのゾルの塗布及び硬化は、懸濁液の塗布及び硬化と同様の方法で行うのが有利である。このポリマーのゾルの塗布により、支持体、特にポリマー不織布は、定着剤として Al、Ti、Zr または Si の酸化物を備え、それによりこの支持体は親水性にされている。このように準備された支持体を、W099/1526 に記載された先行技術によるかもしくは前記したように多孔性被覆を設けることができ、その際に、特にポリマー不織布上での被覆の明らかに改善された付着を観察することができる。

40

【0055】

前処理のための典型的なポリマーのゾルは、金属アルコラート（例えばチタンエチラート又はジルコニウムプロピラート）の約 2 ~ 10 質量% のアルコール溶液であり、この溶液はなお付加的に 0.5 ~ 10 モル割合の水もしくは少量の酸を触媒として含有することができる。このようなゾルを支持体上に塗布した後に、この支持体、有利にポリマー不織布を最大で 350 °C の温度で処理する。この場合に、支持体繊維の周囲に金属酸化物からなる厚い皮膜が形成され、それにより濡れの障害なしに支持体に懸濁液もしくは市販の硝酸ジルコニウムゾル又はシリカゾルをベースとするスラリーがしみ込むことが可能である。

50

【0056】

ポリマーのゾルは粒子状よりもむしろ厚い皮膜を形成し粒子状のゾルは更に常に大量の水を粒子間空間の孔構造内に有しているため、ポリマーのゾルを乾燥するのが粒子状のゾルよりもより簡単である。それにもかかわらず、セラミック材料は支持体上での十分に良好な付着性をえるために、この膜は150℃を上回る温度で乾燥しなければならない。特に良好な付着性は少なくとも200℃の温度で、更に特に良好な強度は少なくとも250℃の温度で達成される。もちろん、このために相応する耐熱性ポリマー、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアクリルニトリル（PAN）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニリデンフルオリド（PVDF）又はポリアミド（PA）が必須である。支持体が十分に耐熱性でない場合には、低い温度（100℃まで）で前乾燥することによりまず膜の予備硬化を行うことができる。高い温度での後硬化の際に、次にセラミック層が支持用の支えとして機能するため、もはや支持体の溶融により失われることはない。この方法パラメータは、例えば定着剤としてのポリマーのゾルの塗布及び硬化のために適しているだけではなく、ポリマーのゾルをベースとする懸濁液の塗布及び硬化のためにも適している。

10

【0057】

懸濁液の本来の塗布の前に定着剤を塗布する2つの実施態様により、特に水性の粒子状のゾルに対する支持体の付着性を改善することができる、そのために本発明の場合には特にこのように前処理された支持体を市販のゾル、例えば硝酸ジルコニウムゾル又はシリカゾルをベースとする懸濁液で被覆することができる。定着剤の塗布のこの手法は、しかしながら、本発明による膜の製造方法を中間工程もしくは前処理工程だけ拡張しなければならないことを意味する。もちろん、これは定着剤を添加する適合したゾルを使用する場合よりもコストをかけて実現できるが、市販のゾルをベースとする懸濁液の使用の際に良好な結果が得られる。

20

【0058】

本発明による方法は、例えばローラにより支持体を巻き出し、1m/h～2m/sの速度、有利に0.5m/min～20m/minの速度、更に特に有利に1m/min～5m/minの速度で、懸濁液を支持体上及び支持体中に塗布するための少なくとも1つの装置と、懸濁液を支持体上及び支持体中で加熱により硬化させることができる少なくとも1つの他の装置、例えば電氣的に加熱した炉を通過させ、かつこうして製造された膜を第2のローラで巻き取ることができる。このように、本発明による膜を連続法で製造することができる。前処理工程も連続方法において前記のパラメータを維持しながら実施することができる。

30

【0059】

本発明による膜はバッテリー中のセパレータとして、限外濾過膜、ナノフィルトレーション膜、逆浸透膜、ガス分離膜又はパーバレーション膜又は精密濾過膜のための支持体として使用することができる。

【0060】

本発明の方法は、引き続く実施例により記載されるが、この実施例に制限されない。

【0061】

実施例1：S450PETの製造

エタノール160gに、まず最初に5質量%の水性HCl溶液15g、テトラエトキシシラン10g、メチルトリエトキシシラン2.5g及びDynasilan GLYMO (Degussa AG) 7.5gを添加した。まず数時間攪拌したゾル中に、次いで酸化アルミニウムMartoxid MZS-1及びMartoxid MZS-3の（製造元：Martinswerke）それぞれ125gを懸濁させた。この懸濁液（スラリー）を少なくとも更に24時間磁気攪拌機で均質化し、その際に、溶剤の損失を防ぐために攪拌容器を閉鎖しなかった。

【0062】

厚さ約30μm及び面積重量約20g/m²のPET不織布を、従って、連続的巻き取り法（ベルト処理速度約8m/h、T=200℃）でこのスラリーで被覆した。この巻き

40

50

取り法の場合に、スラリーはベルト方向（不織布の運動方向）に対して対向して運動するローラによって不織布上にローラ塗布される。この不織布を引き続き、所定の温度を有する炉に通す。次の試験においても同じ方法もしくは装置を使用した。最後に平均孔径450nmの精密濾過膜が得られた。

【0063】

実施例2：S240PANの製造

エタノール160gに、まず最初に5質量%の水性HCl溶液15g、テトラエトキシシラン10g、メチルトリエトキシシラン2.5g及びDynasilan GLYMO 7.5gを添加した。まず最初に数時間攪拌したゾル中に、酸化アルミニウムAl₂O₃ 280gを懸濁させた。このスラリー（懸濁液）を少なくとも更に24時間磁気攪拌機で均質化し、その際に、溶剤の損失を防ぐために攪拌容器を閉鎖しなければなら

10

【0064】

厚さ約100μm及び面積重量22g/m²のPAN不織布（Viledon 1773、Freudenberg社）を、連続的巻き取り法（ベルト速度約8m/h、T=250℃）でこのスラリーで被覆した。最後に平均孔径240nmの精密濾過膜が得られた。

【0065】

実施例3：S450POの製造

エタノール160gに、まず最初に5質量%の水性HCl溶液15g、テトラエトキシシラン10g、メチルトリエトキシシラン2.5g及びDynasilan GLYMO 7.5gを添加した。まず数時間攪拌したゾル中に、次いで酸化アルミニウムMartoxid MZS-1及びMartoxid MZS-3のそれぞれ125gを懸濁させた。この懸濁液を少なくとも更に24時間磁気攪拌機で均質化し、その際に、溶剤の損失を防ぐために攪拌容器を閉鎖しなければなら

20

【0066】

厚さ約30μmのポリエチレン繊維とポリプロピレン繊維とからなるポリオレフィン不織布（FS 2202-03、Freudenberg社）を、連続的巻き取り法（ベルト速度約8m/h、T=110℃）で前記の懸濁液で被覆した。最後に平均孔径450nmの精密濾過膜が得られた。

【0067】

実施例4：S100PETの製造

エタノール160gに、まず最初に5質量%の水性HCl溶液15g、テトラエトキシシラン10g、メチルトリエトキシシラン2.5g及びDynasilan GLYMO 7.5gを添加した。まず最初に数時間さらに攪拌したゾル中に、酸化アルミニウムAl₂O₃ 300g 280gを懸濁させた。この懸濁液を少なくとも更に24時間磁気攪拌機で均質化し、その際に、溶剤の損失を防ぐために攪拌容器を閉鎖しなければなら

30

【0068】

厚さ約30μm及び面積重量約20g/m²のPET不織布を、従って、連続的に巻き取り法（処理速度約8m/h、T=200℃）で前記の懸濁液で被覆した。最後に平均孔径100nmの精密濾過膜が得られた。

40

【0069】

実施例5：S100PANの製造

エタノール160gに、まず最初に5質量%の水性HCl溶液15g、テトラエトキシシラン10g、メチルトリエトキシシラン2.5g及びDynasilan GLYMO 7.5gを添加した。まず最初に数時間さらに攪拌したゾル中に、酸化アルミニウムAl₂O₃ 300g 300gを懸濁させた。このスラリーを少なくとも更に24時間磁気攪拌機で均質化し、その際に、溶剤の損失を防ぐために攪拌容器を閉鎖しなければなら

【0070】

厚さ約100μm及び面積重量22g/m²のPAN不織布（Viledon 1773、Freudenberg社）を、連続的巻き取り法（ベルト速度約8m/h、T=250℃）で前記のスラリ

50

ーで被覆した。最後に平均孔径100nmの精密濾過膜が得られた。

【0071】

実施例6：S450PANの製造

エタノール160gに、まず最初に5質量%の水性HCl溶液15g、テトラエトキシシラン10g、メチルトリエトキシシラン2.5g及びDynasilan MEMO 7.5gを添加した。まず数時間攪拌したゾル中に、次いで酸化アルミニウムMartoxid MZS-1及びMartoxid MZS-3のそれぞれ140gを懸濁させた。このスラリーを少なくとも更に24時間磁気攪拌機で均質化し、その際に、溶剤の損失を防ぐために攪拌容器を閉鎖しなければならなかった。

【0072】

厚さ約100μm及び面積重量22g/m²のPAN不織布(Viledon 1773、Freudenberg社)を、連続的巻き取り法(ベルト速度約8m/h、T=250℃)で前記のスラリーで被覆した。最後に、平均孔径450nmの精密濾過膜が得られ、この精密濾過膜は実施例2に記載されたものよりも改善された付着性を有していた。

【0073】

実施例7：S450PETの製造

エタノール160gに、まず最初に5質量%の水性HCl溶液15g、テトラエトキシシラン10g、メチルトリエトキシシラン2.5g及びDynasilan MEMO 7.5gを添加した。まず数時間攪拌したゾル中に、次いで酸化アルミニウムMartoxid MZS-1及びMartoxid MZS-3のそれぞれ130gを懸濁させた。このスラリーを少なくとも更に24時間磁気攪拌機で均質化し、その際に、溶剤の損失を防ぐために攪拌容器を閉鎖しなければならなかった。

【0074】

厚さ約30μm及び面積重量約20g/m²のPET不織布を、従って、連続的に巻き取り法(処理速度約8m/h、T=200℃)で前記のスラリーで被覆した。最後に、平均孔径450nmの精密濾過膜が得られ、この精密濾過膜は実施例1に記載されたものよりも改善された付着性を有していた。

【0075】

実施例8：50PANの製造

プロパノール中のジルコニウムプロピラートの70質量%の溶液10gをプロパノール340g中に溶かした。この溶液に、強力的に攪拌しながら水0.72g及び濃塩酸0.04gを添加した。このゾルを数時間更に攪拌した。厚さ約100μm及び面積重量22g/m²のPAN不織布(Viledon 1773、Freudenberg社)を、連続的巻き取り法(ベルト速度約8m/h、T=250℃)でこのゾルで被覆した。

【0076】

脱塩水150gとエタノール22.5gとからなる混合物中にジルコニウムアセチルアセトナート1.4gを溶かした。この溶液中に、MZS-1及びMZS-3をそれぞれ140gを懸濁させ、このスラリーを少なくとも24時間攪拌した。被覆の約1時間前に、再度市販の30質量%の硝酸ジルコニウムゾル(MEL Chemicals)75gをこのスラリーに添加した。使用したPAN不織布を、次いで第2の連続的巻き取り法(ベルト速度約8m/h、T=250℃)でこのスラリーで被覆した。最後に、平均孔径450nmの精密濾過膜が得られ、この精密濾過膜は極めて良好な付着性を有し、かつ著しいアルカリ性媒体(pH>10)中でも極めて耐性であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 2 F 1/44 H

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司

(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 フォルカー ヘニーゲ
ドイツ連邦共和国 デュルメン ゲルステンカンブ 5 3

(72)発明者 クリスティアン ヒーイング
ドイツ連邦共和国 レーデ ブルクテラーシュトラッセ 3

(72)発明者 ゲルハルト ヘルベル
ドイツ連邦共和国 ノットウルン レルヒエンハイン 8 4

審査官 齊藤 光子

(56)参考文献 国際公開第99/062620 (WO, A1)
特開2000-309654 (JP, A)
特開2000-024471 (JP, A)
特開2000-300974 (JP, A)
特開平09-000890 (JP, A)
特表2002-516744 (JP, A)
特開平09-225276 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C02F1/44
B01D61/00-71/82