

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年5月22日(22.05.2014)



(10) 国際公開番号

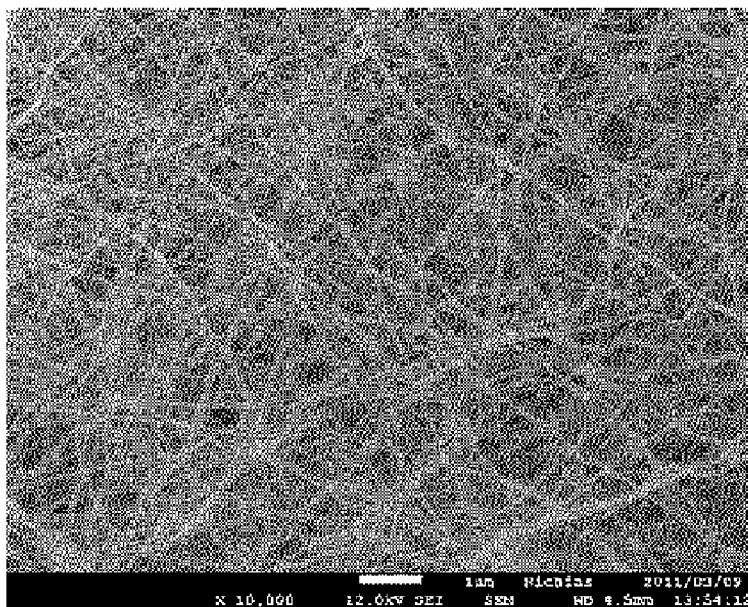
WO 2014/076775 A1

- (51) 国際特許分類:
B28B 1/00 (2006.01) *D01D 5/04* (2006.01)
C04B 35/195 (2006.01) *D01F 9/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079479
- (22) 国際出願日: 2012年11月14日(14.11.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ニチアス株式会社(NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048555 東京都中央区八丁堀一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 村山 和貴(MURAYAMA Kazutaka) [JP/JP]; 〒4312103 静岡県浜松市北区新都田1-8-1 ニチアス株式会社浜松研究所内 Shizuoka (JP). 永井 幸治(NAGAI Kouji) [JP/JP]; 〒4312103 静岡県浜松市北区新都田1-8-1 ニチアス株式会社浜松研究所内 Shizuoka (JP). 吉田 昌平(YOSHIDA Shouhei) [JP/JP]; 〒4312103 静岡県浜松市北区新都田1-8-1 ニチアス株式会社浜松研究所内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 赤塚 賢次, 外(AKATSUKA Kenji et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田2-3-6 楓ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CERAMIC FIBER, AND CERAMIC RAW MATERIAL COMPOSITION LIQUID FOR USE IN PRODUCTION OF CERAMIC FIBER

(54) 発明の名称: セラミックス繊維の製造方法及びセラミックス繊維製造用のセラミックス原料組成液



(57) Abstract: A method for producing a ceramic fiber, comprising: a ceramic raw material composition liquid preparation step of preparing a ceramic raw material composition liquid comprising a metal element that serves as a metal oxide source constituting the ceramic fiber, a fiber formation aid, a surfactant and water as a solvent, wherein the content of the metal element that serves as a metal oxide source is 3.0 to 9.0 mass% in terms of metal oxide content, the total amount of non-volatile contents in a compound having the metal element, the fiber formation aid and the surfactant is 10.0 to 21.0 mass%, and the content of the surfactant is 0.05 to 5.0 mass%; a spinning step of spinning the ceramic raw material composition liquid by an electrospinning method to produce a spun fiber; and a burning step of burning the spun fiber to convert the spun fiber into a ceramic-type fiber, thereby producing the ceramic fiber. According to the present invention, it becomes possible to produce a ceramic fiber having an average fiber diameter of 100 nm or less using, as a ceramic raw material composition liquid for spinning use,

a ceramic raw material composition liquid that is prepared using an aqueous solvent as a solvent.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/076775 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

セラミックス繊維を構成する金属酸化物源となる金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、を含
有し、溶媒が水であり、該金属酸化物源の金属元素の含有量が金属酸化物換算で 3.0～9.0 質量%
であり、該金属元素を有する化合物、該繊維形成助剤及び界面活性剤の不揮発分の合計含有量が 10.
0～21.0 質量%であり、該界面活性剤の含有量が 0.05～5.0 質量%であるセラミックス原料
組成液を調製するセラミックス原料組成液調製工程と、該セラミックス原料組成液をエレクトロスピ
ニング法で紡糸して、紡糸繊維を得る紡糸工程と、該紡糸繊維を焼成することにより、セラミックス化さ
せて、セラミックス繊維を得る焼成工程と、を有するセラミックス繊維の製造方法。本発明によれば、
紡糸用のセラミックス原料組成液に、溶媒が水溶媒であるセラミックス原料組成液を用いて、平均繊維
径が 100 nm 以下のセラミックス繊維を得ることができる。

明 細 書

発明の名称：

セラミックス繊維の製造方法及びセラミックス繊維製造用のセラミックス原料組成液

技術分野

[0001] 本発明は、人造の無機繊維であって、平均繊維径が細いセラミックス繊維の製造方法及びそのセラミックス繊維の製造に用いられるセラミックス原料組成液に関する。

背景技術

[0002] 無機繊維は、耐熱性、電気絶縁性、低熱伝導性、高弾性等の性質を活かして、電気絶縁材、断熱材、フィラー、フィルター等様々な分野で用いられる有用な材料である。このような無機繊維は、通常、材料を熔融した後に、スピナーやエアー等を用いて吹き飛ばすことによる熔融法、無機繊維前駆体を調整し、これをエアーやスピナー、回転円盤等によって吹き飛ばすことにより繊維化し、これを焼成することによって無機繊維を得る前駆体法等によって製造されている。そして、これらの方法で製造される無機繊維の繊維径は、一般的に数 μm である。

[0003] 近年、特にフィルターやフィラーの分野においては、マトリックス材料との接着面積の増大や、フィルター効率の向上のために、より細い無機繊維が求められるようになってきている。しかしながら、従来の無機繊維の製造方法では、繊維径を細くするには限界があった。また、従来の無機繊維の製造方法における、2000℃近くの高温での熔融紡糸工程や前駆体法による紡糸法では、ショットと呼ばれる未繊維化粒状物が含まれるため、従来の無機繊維をフィルター等として使用するためには、ショットを除去する工程が必要であった。

[0004] 特許文献1には、繊維径の細い無機繊維を得る方法として、(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ことを特徴とする、無機系構造体の製造方法が開示されている。

[0005] また、非特許文献１には、グローブボックス内で、チタンテトライソプロポキシドと酢酸とを混合し、次いで、エタノールとポリビニルピロリドンとを添加し、攪拌して、混合液を得、次いで、該混合液を用いてエレクトロスピンニング法で紡糸して、紡糸繊維を得、次いで、紡糸繊維のゲル化反応を進行させ、次いで、該紡糸繊維を焼成して、繊維径が１００ｎｍ以下のセラミックス繊維を得ることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特許３９６３４３９号公報（特許請求の範囲）

非特許文献

[0007] 非特許文献１：DAN Li and Younan Xia, Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning, Nano Letter, American Chemical Society, 2003年3月13日, Vol. 3, No. 4, 555-560頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところが、特許文献１に開示されている無機繊維の製造方法であってもなお、繊維径を細くするには限界があり、平均繊維径が１５０ｎｍ程度までの繊維しか製造できなかった（特許文献１の実施例４）。

[0009] そのため、特許文献１に開示されている無機繊維の製造方法では、平均繊維径が１００ｎｍ以下の無機繊維を製造することができなかった。

[0010] また、非特許文献１では、繊維径が１００ｎｍ以下のセラミックス繊維が得られているものの、ポリビニルピロリドンの存在下で、チタンのアルコキシドを、エタノール溶媒中で、酢酸により加水分解することにより、ポリビニルピロリドンで安定化させたゾルーゲル中間体を形成させる必要がある。つまり、非特許文献１では、ポリビニルピロリドンーチタンのアルコキシドーエタノール溶媒という、特殊な反応系で得られた紡糸液でしか、繊維径が１００ｎｍ以下のセラミックス繊維が得られない。言い換えると、金属アルコキシド以外の金属化合物を金属源とする場合や、水溶媒を用いる場合には、繊維径が１００ｎｍ以下のセラミックス繊維は得られない。

[0011] 種々の金属元素からなるセラミックス繊維を工業的に製造する場合に、金属源として、金属アルコキシドのような不安定な化合物を用いるより、金属酸化物や硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩酸塩等の金属塩を用いる方が有利である。そして、金属酸化物及び金属塩を用いる場合、特に、多成分の金属元素からなるセラミックス繊維を製造するために、その原料として、複数の金属酸化物又は金属塩を用いる場合、溶媒として、水を用いることが、生産時の安全性や環境に対する負荷が少ないという点で有利である。

[0012] ところが、上述したように、非特許文献１は、極めて特殊な反応系であるため、溶媒として、エタノールに代えて、水溶媒を用いたのでは、繊維径が１００ｎｍ以下のセラミックス繊維が得られない。非特許文献１では、水の混入を防ぐために、グローブボックス内で、チタンテトライソプロポキシドと酢酸との混合が行われている。更に、非特許文献１では、ポリビニルピロリドンーチタンのアルコキシドーエタノール溶媒という、特殊な反応系でのみ、安定なゾルーゲル中間体を得られるが、金属源として、チタンのアルコキシドに代えて、金属酸化物や金属塩を用いた場合や、溶媒として水溶媒を用いた場合に、同様な安定なゾルーゲル中間体は得られない。

[0013] 従って、本発明の目的は、紡糸用のセラミックス原料組成液として、溶媒が水溶媒であるセラミックス原料組成液を用いて、平均繊維径が１００ｎｍ以下のセラミックス繊維を得ることができるセラミックス繊維の製造方法を

提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記従来技術における課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、セラミックス原料組成液の溶媒として水溶媒を用いる場合に、セラミックス原料組成液に、界面活性剤を含有させることにより、その表面張力を低減させ、且つ、金属元素の酸化物換算の含有量（A）、金属元素を有する化合物、繊維形成助剤及び界面活性剤の不揮発分の合計含有量（B）及び界面活性剤の含有量を特定の範囲に調節したセラミックス原料組成液を、エレクトロスピンング法で紡糸し、得られる紡糸繊維を焼成することにより、100nm以下の平均繊維径のセラミックス繊維が得られること、更に、セラミックス原料組成液の表面張力、粘度又はpHを調節することなどにより、ビーズやフシ状の塊の発生を抑制する効果が高まること等を見出し、本発明を完成させるに至った。

[0015] すなわち、本発明（1）は、セラミックス繊維を構成する金属酸化物源となる金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、を含有し、溶媒が水であり、該金属酸化物源の金属元素の含有量が金属酸化物換算で3.0～9.0質量％であり、該金属元素を有する化合物、該繊維形成助剤及び該界面活性剤の不揮発分の合計含有量が10.0～21.0質量％であり、該界面活性剤の含有量が0.05～5.0質量％であるセラミックス原料組成液を調製するセラミックス原料組成液調製工程と、

該セラミックス原料組成液をエレクトロスピンング法で紡糸して、紡糸繊維を得る紡糸工程と、

該紡糸繊維を焼成することにより、セラミックス化させて、セラミックス繊維を得る焼成工程と、

を有することを特徴とするセラミック繊維の製造方法を提供するものである。

[0016] また、本発明（2）は、セラミックス繊維を構成する金属酸化物源となる金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、を含有し、溶媒が水であり、

該金属酸化物源の金属元素の含有量が金属酸化物換算で3.0～9.0質量％であり、該金属元素を有する化合物、該繊維形成助剤及び該界面活性剤の不揮発分の合計含有量が10.0～21.0質量％であり、該界面活性剤の含有量が0.05～5.0質量％であることを特徴とする本発明（1）のセラミックス繊維製造用のセラミックス原料組成液を提供するものである。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、紡糸用のセラミックス原料組成液に、溶媒が水溶媒であるセラミックス原料組成液を用いて、平均繊維径が100nm以下のセラミックス繊維、好ましくは、平均繊維径が100nm以下であり、且つ、ビーズ及びフシ状の塊が存在しないセラミックス繊維を得ることができるセラミックス繊維の製造方法を提供することができる。特に、本発明によれば、2以上の金属元素からなる平均繊維径が100nm以下のセラミックス繊維、好ましくは、平均繊維径が100nm以下であり、且つ、ビーズ及びフシ状の塊が存在しないセラミックス繊維を得ることができるセラミックス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

[0018] [図1]実施例1で得られたセラミックス繊維のSEM写真（10000倍）である。

[図2]ビーズを含有する繊維のSEM写真（2000倍）である。

[図3]フシを含有する繊維のSEM写真（10000倍）である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のセラミックス繊維の製造方法は、セラミックス繊維を構成する金属酸化物源となる金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、を含有し、溶媒が水であり、該金属酸化物源の金属元素の含有量が金属酸化物換算で3.0～9.0質量％であり、該金属元素を有する化合物、該繊維形成助剤及び該界面活性剤の不揮発分の合計含有量が10.0～21.0質量％であり、該界面活性剤の含有量が0.05～5.0質量％であるセラミックス原料組成液を調製するセラミックス原料組成液調製工程と、

該セラミックス原料組成液をエレクトロスピニング法で紡糸して、紡糸繊維を得る紡糸工程と、

該紡糸繊維を焼成することにより、セラミックス化させて、セラミックス繊維を得る焼成工程と、

を有することを特徴とするセラミック繊維の製造方法である。

[0020] 本発明のセラミックス繊維の製造方法に係るセラミックス原料組成液調製工程は、セラミックス原料組成液を調製する工程である。

[0021] セラミックス原料組成液は、溶媒が水である。そして、セラミックス原料組成液は、セラミックス繊維を構成する金属酸化物源となる金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、を含有する。

[0022] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維は、金属酸化物の原料化合物（すなわち、金属酸化物源の金属元素を有する化合物）を繊維状に成形し、次いで、これを焼成して、金属酸化物の原料酸化物を酸化することによって得られる無機繊維である。そして、セラミックス原料組成液に含まれている金属酸化物源となる金属元素とは、セラミックス繊維を構成する金属酸化物源となる金属元素であり、焼成工程で焼成されることにより、セラミックス繊維を構成する金属酸化物に変換される金属元素である。

[0023] セラミックス原料組成液は、セラミックス繊維を構成する金属酸化物の原料となる原料化合物、すなわち、金属酸化物源となる金属元素を有する化合物を含有する。

[0024] セラミックス原料組成液に含有されている金属酸化物源となる金属元素は、製造するセラミックス繊維の組成により適宜選択される。例えば、金属酸化物源となる金属元素としては、L i、N a、K、R b、C s、M g、C a、S r、B a、S c、Y、T i、Z r、H f、V、N b、C r、M o、W、M n、F e、R u、C i、N i、C u、A l、S i、P、B、Z n、S eが挙げられ、更に具体的には、L i、N a、K、M g、C a、S r、B a、Y、T i、Z r、N b、M n、F e、A l、S i、P、B、Z nが挙げられる

。また、セラミックス原料組成液は、金属酸化物源となる金属元素として、上記の金属元素以外の金属元素を含有することができる。金属酸化物源となる金属元素は、1種単独であっても、2種以上の組み合わせであってもよい。

[0025] そして、セラミックス原料組成液調製工程では、セラミックス繊維を構成する金属酸化物源となる金属元素を有する化合物、例えば、金属酸化物源となる金属元素の酸化物、金属酸化物源となる元素の水酸化物、塩酸塩、硝酸塩、カルボン酸塩、硫酸塩等の金属塩、酸化物のゾル分散液等を、水溶媒に混合することにより、金属酸化物源となる金属元素を含有するセラミックス原料組成液を調製する。

[0026] セラミックス原料組成液に含有されている金属酸化物源となる金属元素の組み合わせとしては、L i、N a、K、M g、C a、S r、B a、Y、T i、Z r、M n、F e、A l、S i、P、B及びZ nの群から選ばれる2種以上の金属元素の組み合わせであることが、生体溶解性セラミックス繊維が得られる点で、好ましい。なお、生体溶解性セラミックス繊維については、後述する。

[0027] セラミックス原料組成液中に含有されている生体溶解性セラミックス繊維が得られる金属元素の組み合わせのうち、特に好ましい金属元素の組み合わせの形態例としては、A l、C a及びS iを必須元素とする組み合わせが挙げられる。すなわち、A l元素と、C a元素と、S i元素と、必要に応じて、他の金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、水溶媒と、必要に応じて他の成分と、を含有するセラミックス原料組成液（以下、セラミックス原料組成液の形態例（1）とも記載する。）が、生体溶解性セラミックス繊維が得られる点で、特に好ましい。必要に応じて含有される他の金属元素としては、L i、N a、K、S r、B a、Y、T i、Z r、M n、F e、P、B及びZ nの群から選ばれる1種以上の金属元素が挙げられる。

[0028] また、セラミックス原料組成液中に含有されている生体溶解性セラミックス繊維が得られる金属元素の組み合わせのうち、特に好ましい金属元素の組

み合わせの形態例としては、A l 及びC a を必須元素とする組み合わせが挙げられる。すなわち、A l 元素と、C a 元素と、必要に応じて、他の金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、水溶媒と、必要に応じて他の成分と、を含有するセラミックス原料組成液（以下、セラミックス原料組成液の形態例（2）とも記載する。）が、生体溶解性セラミックス繊維が得られる点で、特に好ましい。必要に応じて含有される他の金属元素としては、L i、N a、K、S r、B a、Y、T i、Z r、M n、F e、P、B 及びZ n の群から選ばれる1種以上の金属元素が挙げられる。

[0029] また、セラミックス原料組成液中に含有されている生体溶解性セラミックス繊維が得られる金属元素の組み合わせのうち、特に好ましい金属元素の組み合わせの形態例としては、「A l 及びM g」又は「A l、M g 及びS i」を必須元素とする組み合わせが挙げられる。すなわち、「A l 元素及びM g 元素」又は「A l 元素、M g 元素及びS i 元素」と、必要に応じて、他の金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、水溶媒と、必要に応じて他の成分と、を含有するセラミックス原料組成液（以下、セラミックス原料組成液の形態例（3）とも記載する。）が、生体溶解性セラミックス繊維が得られる点で、特に好ましい。必要に応じて含有される他の金属元素としては、L i、N a、K、S r、B a、Y、T i、Z r、M n、F e、P、B 及びZ n の群から選ばれる1種以上の金属元素が挙げられる。

[0030] また、セラミックス原料組成液中に含有されている生体溶解性セラミックス繊維が得られる金属元素の組み合わせのうち、特に好ましい金属元素の組み合わせの形態例としては、S i、C a 及びM g を必須元素とする組み合わせが挙げられる。すなわち、S i 元素と、C a 元素と、M g 元素と、必要に応じて、他の金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、水溶媒と、必要に応じて他の成分と、を含有するセラミックス原料組成液（以下、セラミックス原料組成液の形態例（4）とも記載する。）が、生体溶解性セラミックス繊維が得られる点で、特に好ましい。必要に応じて含有される他の金属元素としては、L i、N a、K、S r、B a、Y、T i、Z r、M n、F e、

P、B及びZnの群から選ばれる1種以上の金属元素が挙げられる。

[0031] また、セラミックス原料組成液中に含有されている生体溶解性セラミックス繊維が得られる金属元素の組み合わせのうち、特に好ましい金属元素の組み合わせの形態例としては、Al及びSiの群から選ばれる1種以上の元素と、Ca、Mg、Sr及びBaの群から選ばれる1種以上の元素と、の組み合わせが挙げられる。すなわち、Al及びSiの群から選ばれる1種以上の元素と、Ca、Mg、Sr及びBaの群から選ばれる1種以上の元素と、必要に応じて、他の金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、水溶媒と、必要に応じて他の成分と、を含有するセラミックス原料組成液（以下、セラミックス原料組成液の形態例（5）とも記載する。）が、生体溶解性セラミックス繊維が得られる点で、特に好ましい。必要に応じて含有される他の金属元素としては、Li、Na、K、Y、Ti、Zr、Mn、Fe、P、B及びZnの群から選ばれる1種以上の金属元素が挙げられる。

[0032] セラミックス原料組成液が、金属酸化物源となる金属元素を有する金属化合物として、アルミニウム化合物を、水溶媒に混合することにより調製される場合、アルミニウム化合物としては、塩基性カルボン酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム等の塩基性酸アルミニウム、アルミニウム酸化物ゾル、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムが好ましい。なお、塩基性カルボン酸アルミニウムに係るカルボン酸としては、ギ酸、酢酸、乳酸等が挙げられる。

[0033] セラミックス原料組成液が、金属酸化物源となる金属化合物として、カルシウム化合物を、水溶媒に混合することにより調製される場合、カルシウム化合物としては、水溶性のカルシウム化合物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、水酸化物、塩化物、フッ化物、ホウ酸塩、リン酸塩が好ましく、酢酸カルシウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウムが特に好ましい。

[0034] セラミックス原料組成液が、金属酸化物源となる金属化合物として、珪素化合物を、水溶媒に混合することにより調製される場合、珪素化合物としては、コロイダルシリカ、珪酸ナトリウム、テトラエトキシシラン等の加水分

解生成物、シロキサン化合物が好ましい。

[0035] セラミックス原料組成液が、金属酸化物源となる金属化合物として、マグネシウム化合物を、水溶媒に混合することにより調製される場合、マグネシウム化合物としては、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、水酸化物、塩化物、フッ化物、ホウ酸塩、リン酸塩、マグネシウム酸化物ゾルが好ましく、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウムが好ましく、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウムが特に好ましい。

[0036] セラミックス原料組成液に含有されている繊維形成助剤は、紡糸工程でセラミックス原料組成液を紡糸するときに、コレクターに向かって噴出されたセラミックス原料組成液が、コレクターで繊維の形状に紡糸されるように、つまり、セラミックス原料組成液中の不揮発分を紡糸繊維の形状に成形するために用いられる。繊維形成助剤としては、紡糸工程で紡糸する際に不揮発分に成形性を付与することができ、焼成工程での焼成の際に焼失又は揮散するものであれば、特に制限されないが、好ましくは水溶性樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルエステル、ポリアクリル酸エステル及びこれらの共重合体が挙げられ、特に好ましくはポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0037] セラミックス原料組成液に含有されている界面活性剤は、紡糸工程でセラミックス原料組成液を紡糸するときに、セラミックス原料組成液の表面張力を低減する機能を有する（SUS430板に対する接触角が小さくなる。）。

そのため、セラミックス原料組成液が界面活性剤を含有することにより、セラミックス原料組成液の表面張力が低くなるので、（SUS430板に対する接触角が小さくなる。）、平均繊維径が細く、ビーズを実質的に含有しないセラミックス繊維が得られる。界面活性剤としては、上記機能を有するものであれば、特に制限されないが、好ましくは陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられ、特に好ましくは非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。両性

界面活性剤としては、ベタイン系の両性界面活性剤等が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、アルキルエーテル型、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合型、フェノール型、エステル型、アマイド型、ポリエチレングリコール等が挙げられる。セラミックス原料組成液が界面活性剤を含有することにより、平均繊維径が細いセラミックス繊維が得られ、また、ビーズの発生を抑制することができる。界面活性剤は、焼成工程での焼成の際に焼失又は揮散する。

[0038] セラミックス原料組成液は、溶媒が水である。そして、セラミックス原料組成液では、金属酸化物源となる金属元素を有する化合物、繊維形成助剤、及び界面活性剤が、水溶媒に溶解又は分散されている。

[0039] セラミックス原料組成液中の金属酸化物源の金属元素の含有量（A）は、セラミックス原料組成液に対する、金属酸化物換算の百分率で、3.0～9.0質量%、好ましくは3.5～8.5質量%、特に好ましくは4.0～7.9質量%である。セラミックス原料組成液中の金属酸化物源の金属元素の含有量（A）が上記範囲にあることにより、平均繊維径が細いセラミックス繊維が得られる。なお、金属酸化物換算の百分率とは、セラミックス原料組成液中に存在する金属酸化物源の金属元素が全て金属酸化物であると仮定して、その金属酸化物の質量のセラミックス原料組成液の質量に対する百分率である。また、セラミックス原料組成液が、2種以上の金属酸化物源の金属元素を含有する場合、金属酸化物源の金属元素の含有量（A）は、各金属元素を金属酸化物に換算し、それらの金属酸化物の合計の質量に基づいて算出される。

[0040] セラミックス原料組成液中の金属酸化物源の金属元素を有する化合物、繊維形成助剤及び界面活性剤の不揮発分の合計含有量（B）は、セラミックス原料組成液に対する、不揮発分の百分率で、10.0～21.0質量%、好ましくは12.0～20.0質量%である。セラミックス原料組成液中の金属酸化物源の金属元素を有する化合物、繊維形成助剤及び界面活性剤の不揮発分の合計含有量（B）が上記範囲にあることにより、平均繊維径が細いセ

ラミックス繊維が得られる。なお、不揮発分とは、金属酸化物源の金属元素を有する化合物、繊維形成助剤及び界面活性剤の固形分を指し、金属酸化物源の金属元素を有する化合物、繊維形成助剤及び界面活性剤中の紡糸工程で揮発しない成分である。金属酸化物源の金属元素を有する化合物、繊維形成助剤及び界面活性剤のそれぞれの不揮発分量は、金属酸化物源の金属元素を有する化合物、繊維形成助剤又は界面活性剤を、 105°C で加熱乾燥したときに、揮発せずに残る成分量を求めることにより把握される。そのため、セラミックス原料組成液を調製するときに、金属酸化物源の金属元素を有する化合物として、水和水を有する化合物を用いる場合、水和水は不揮発分に含まれない。また、セラミックス原料組成液を調製するときに、金属酸化物源の金属元素を有する化合物、繊維形成助剤及び界面活性剤が、溶媒に溶解又は分散されているものを用いる場合、溶媒は不揮発分には含まれない。また、後述のセラミックス原料組成液に添加する酸はここでいう不揮発分には含まれない。

[0041] セラミックス原料組成液では、金属酸化物源の金属元素を有する化合物、繊維形成助剤及び界面活性剤の不揮発分の合計含有量に対する金属酸化物源となる金属元素の金属酸化物換算の含有量の比 (A/B) が、好ましくは $0.2 \sim 0.35$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 0.34$ 、更に好ましくは $0.25 \sim 0.33$ である。金属酸化物源の金属元素を有する化合物、繊維形成助剤及び界面活性剤の不揮発分の合計含有量 (B) に対する金属酸化物源となる金属元素の金属酸化物換算の含有量の比 (A/B) が上記範囲にあることにより、平均繊維径が細いセラミックス繊維が得られる点で、好ましい。

[0042] セラミックス原料組成液中の繊維形成助剤の含有量は、金属酸化物源の金属元素を有する化合物、繊維形成助剤及び界面活性剤の不揮発分の合計含有量 (B) が前記範囲となるように、適宜選択される。

[0043] セラミックス原料組成液中の界面活性剤の含有量は、 $0.05 \sim 5.0$ 質量%、好ましくは $0.1 \sim 3.0$ 質量%、特に好ましくは $0.1 \sim 1.0$ 質量%である。セラミックス原料組成液中の界面活性剤の含有量が上記範囲に

あることより、平均繊維径が細いセラミックス繊維が得られ、また、ビーズの発生を抑制することができる。

[0044] セラミックス原料組成液のSUS430板に対する接触角は、 $30 \sim 54^\circ$ 、好ましくは $34 \sim 50^\circ$ である。セラミックス原料組成液のSUS板に対する接触角が上記範囲にあることにより、平均繊維径が細いセラミックス繊維が得られ、また、ビーズの発生を抑制する効果が高まる。なお、本発明において、セラミックス原料組成液のSUS430板に対する接触角は、セラミックス原料組成液の表面張力の指標となる。そして、セラミックス原料組成液のSUS430板に対する接触角が大きいほど、セラミックス原料組成液の表面張力が高いことを示し、一方、セラミックス原料組成液のSUS430板に対する接触角が小さいほど、セラミックス原料組成液の表面張力が低いことを示す。すなわち、本発明においては、セラミックス原料組成液のSUS430板に対する接触角を調節し、上記範囲にすることとは、平均繊維径が細いセラミックス繊維を得るために、また、ビーズの発生を抑制する効果を高めるために、セラミックス原料組成液の表面張力を調節することを目指す。各種液体のSUS430板に対する接触角（測定値）と表面張力（化学便覧記載値）の関係は、以下に示す通りとなり、表面張力は、SUS430板に対する接触角と相関することがわかる。

- ・水の接触角（測定値、ミリポア社製—Simplilabによる超純水）： $78.9 \pm 1.3^\circ$ （ $\pm$ は標準偏差、測定数12）
- ・水の表面張力（化学便覧）： $72 \sim 73 \text{ mN/m}$
- ・酢酸の接触角（測定値、和光純薬工業社製、試薬特級）： $19.3 \pm 1.9^\circ$ （ $\pm$ は標準偏差、測定数12）
- ・酢酸の表面張力（化学便覧）： 27.6 mN/m
- ・ギ酸の接触角（測定値、和光純薬工業社製、試薬特級）： $36.5 \pm 2.1^\circ$ （ $\pm$ は標準偏差、測定数4）
- ・ギ酸の表面張力（化学便覧）： 39.9 mN/m
- ・N'-ジメチルホルムアミドの接触角（測定値、和光純薬工業社製、試薬

特級) : $32.3 \pm 3.2^\circ$ (±は標準偏差、測定数10)

・N'-ジメチルホルムアミドの表面張力(化学便覧) : 32.3 mN/m

[0045] 本発明において、セラミックス原料組成液のSUS430板に対する接触角は、以下のようにして測定される。まず、BA処理(Bright Anneal)によって得られた鏡面に近い面を有するSUS430板(表面粗さ: $Ra = 0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$)を用意する。次いで、このSUS430板を、超純水(ミリポア社製-SimpliLab)を用いて超音波洗浄し、次いで、 25°C 、相対湿度50%RHの雰囲気において、用意したSUS430板上に、 25°C のセラミックス原料組成液を、 $1.6 \sim 1.7 \mu\text{L}$ 滴下し、直読法にて接触角を測定する。また、接触角の測定に用いられるSUS430とは、主要成分が、Fe: 80~84質量%、Cr: 16~18質量%の組成を有するステンレス鋼である。

[0046] セラミックス原料組成液のpHは、好ましくは1.0~7.0、特に好ましくは2.0~4.5、更に好ましくは3.0~4.4、より好ましくは4.0~4.3である。セラミックス原料組成液のpHが上記範囲にあることが、フシ状の塊の発生を抑制する効果が高まる点で、好ましい。なお、セラミックス原料組成液のpHは、セラミックス原料組成液に酸を添加すること等により、調節される。

[0047] セラミックス原料組成液の粘度は、好ましくは $0.05 \sim 1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 0.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $0.15 \sim 0.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。セラミックス原料組成液の粘度が上記範囲にあることが、繊維径を小さくし、且つ、ビーズの発生を抑制する効果が高まる点で、好ましい。セラミックス原料組成液の粘度は、溶媒の使用量、繊維形成助剤である樹脂の含有量等を適宜選択すること等により、調節される。

[0048] セラミックス原料組成液は、セラミックス原料組成液に、硝酸、蟻酸又は酢酸を添加することにより、上記pHに調整されたものであることが、フシ状の塊の発生を抑制する効果が高まる点で、好ましい。

[0049] セラミックス原料組成液が、セラミックス原料組成液の形態例(1)の場

合、セラミックス原料組成液の形態例（１）中の各金属元素の含有割合は、金属元素を金属酸化物換算したときに、 Al_2O_3 が35.0～88.0質量％、 CaO が3.0～45.0質量％、 SiO_2 が5.0～40.0質量％となる含有割合が好ましく、 Al_2O_3 が39.0～83.0質量％、 CaO が3.0～42.0質量％、 SiO_2 が8.0～28.0質量％となる含有割合が特に好ましく、 Al_2O_3 が49.0～66.0質量％、 CaO が26.0～42.0質量％、 SiO_2 が8.0～16.0質量％となる含有割合が更に好ましい。

[0050] セラミックス原料組成液が、セラミックス原料組成液の形態例（２）の場合、セラミックス原料組成液の形態例（２）中の各金属元素の含有割合は、金属元素を金属酸化物換算したときに、 Al_2O_3 が53.0～88.0質量％、 CaO が12.0～47.0質量％となる含有割合が好ましく、 Al_2O_3 が45.0～85.0質量％、 CaO が15.0～55.0質量％となる含有割合が特に好ましく、 Al_2O_3 が60.0～80.0質量％、 CaO が20.0～40.0質量％となる含有割合が更に好ましい。

[0051] セラミックス原料組成液が、セラミックス原料組成液の形態例（３）の場合、セラミックス原料組成液の形態例（３）中の各金属元素の含有割合は、金属元素を金属酸化物換算したときに、 Al_2O_3 が30.0～81.0質量％、 MgO が19.0～65.0質量％、 SiO_2 が0～40.0となる含有割合が好ましく、 Al_2O_3 が33.0～78.0質量％、 MgO が22.0～62.0質量％、 SiO_2 が0～37.0となる含有割合が特に好ましく、 Al_2O_3 が40.0～70.0質量％、 MgO が30.0～60.0質量％、 SiO_2 が0～30.0となる含有割合が更に好ましい。

[0052] セラミックス原料組成液が、セラミックス原料組成液の形態例（４）の場合、セラミックス原料組成液の形態例（４）中の各金属元素の含有割合は、金属元素を金属酸化物換算したときに、 SiO_2 の含有量が30.0～90.0質量％、 CaO の含有量が5.0～60.0質量％、 MgO の含有量が5.0～60.0質量％となる含有割合が好ましく、 SiO_2 の含有量が40.

0～80.0質量%、CaOの含有量が10.0～50.0質量%、MgOの含有量が10.0～50.0質量%となる含有割合が特に好ましく、SiO₂の含有量が45.0～70.0質量%、CaOの含有量が15.0～40.0質量%、MgOの含有量が15.0～40.0質量%となる含有割合が更に好ましい。

[0053] セラミックス原料組成液が、セラミックス原料組成液の形態例（5）の場合、セラミックス原料組成液の形態例（5）中の各金属元素の含有割合は、金属元素を金属酸化物換算したときに、Al₂O₃及びSiO₂の合計含有量が40.0～90.0質量%、CaO、MgO、SrO及びBaOの合計含有量が10.0～60.0質量%となる含有割合が好ましく、Al₂O₃及びSiO₂の合計含有量が50.0～85.0質量%、CaO、MgO、SrO及びBaOの合計含有量が15.0～50.0質量%となる含有割合が特に好ましく、Al₂O₃及びSiO₂の合計含有量が60.0～80.0質量%、CaO、MgO、SrO及びBaOの合計含有量が20.0～40.0質量%となる含有割合が更に好ましい。なお、合計含有量とは、1種のみを含有する場合は、その1種の含有量を指し、2種以上を含有する場合は、それらの合計含有量を指す。

[0054] セラミックス原料組成液は、他に、必要に応じて、触媒としての機能を持つ微粒子などを含有することができる。

[0055] そして、セラミックス原料組成液調製工程では、水溶媒に、金属酸化物源となる金属元素を有する金属化合物、繊維形成助剤、界面活性剤及び必要に応じて添加される成分を添加し、それらの成分を水溶媒に溶解又は分散させることにより、セラミックス原料組成液を調製する。

[0056] 本発明のセラミックス繊維の製造方法に係る紡糸工程は、セラミックス原料組成液をエレクトロスピンニング法で紡糸して、紡糸繊維を得る工程である。

[0057] 紡糸工程に係るエレクトロスピンニング法としては、紡糸液に電圧を印加し、電界を利用する方法であれば、特に制限されない。例えば、エレクトロス

ピニング法としては、紡糸液が押し出される紡糸口と、紡糸口が付設され、紡糸口に紡糸液を供給するための貯蔵タンクと、紡糸口で紡糸液に電圧を印加するための高圧電源と、コレクターと、からなる紡糸装置において、紡糸液の貯蔵タンクから紡糸口へと、紡糸液を押し出しつつ、紡糸口とコレクターとの間に電圧を印加して、紡糸口で紡糸液に電圧を印加することにより、紡糸液を紡糸口からコレクターに向けて噴出させ、紡糸液が紡糸口からコレクターに到達する間に、紡糸液中の揮発分を揮発させて、コレクターにて、生成した紡糸繊維を収集する方法が挙げられる。このようなエレクトロスピニング法では、紡糸口で紡糸液に電圧が印加され、電気引力が紡糸液の表面張力を超えたときに、紡糸液が紡糸口からコレクターに向けて噴出され、紡糸口からコレクターに到達する間に、紡糸液中の揮発分が揮発する。また、エレクトロスピニング法としては、紡糸口を設けずに、紡糸液とコレクターとの間に電圧を印加して、紡糸液をコレクターに向けて噴出させ、紡糸液がコレクターに到達する間に、紡糸液中の揮発分を揮発させて、コレクターにて、生成した紡糸繊維を収集する方法が挙げられる。

[0058] そして、本発明のセラミックス繊維の製造方法に係る紡糸工程では、エレクトロスピニング法に用いられる紡糸液として、セラミックス原料組成液調製工程で調製されたセラミックス原料組成液を用いる。

[0059] エレクトロスピニング法の条件としては、適宜選択されるが、例えば、紡糸口を1つとした場合、コレクターとの間の印加される電圧は、5.0～20.0 kV、好ましくは7.0～18.0 kVであり、セラミックス原料組成液の押し出し速度は、0.01～1.0 ml/時間、好ましくは0.05～0.8 ml/時間であり、紡糸口とコレクターとの間の距離は、50～300 mm、好ましくは100～200 mmである。また、紡糸口を複数とする方法や、あるいは、紡糸口を設けない方法では、各方法に合わせて、エレクトロスピニング法の条件が適宜選択される。

[0060] 紡糸工程において、セラミックス原料組成液をエレクトロスピニング法で紡糸するときの雰囲気温度は、好ましくは0～60℃、特に好ましくは1

0～40℃である。また、紡糸工程において、セラミックス原料組成液をエレクトロスピニング法で紡糸するときの雰囲気湿度（相対湿度）は、好ましくは0～80%RH、特に好ましくは10～50%RHである。セラミックス原料組成液をエレクトロスピニング法で紡糸するときの雰囲気湿度が上記範囲にあることにより、ビーズの発生を抑制する効果が高まる。

[0061] 本発明のセラミックス繊維の製造方法に係る焼成工程は、紡糸工程を行い得られる紡糸繊維を、焼成することにより、セラミックス繊維を得る工程である。

[0062] 焼成工程において、紡糸繊維を焼成するときの焼成温度は、紡糸繊維に含有されている金属元素により適宜選択され、金属元素が金属酸化物に変換されセラミック化する温度が適宜選択されるが、好ましくは500～1500℃、特に好ましくは700～1300℃である。また、焼成工程において、紡糸繊維を焼成するときの焼成時間は、金属酸化物が生成してセラミック化する時間が適宜選択される。また、焼成工程において、紡糸繊維を焼成するときの雰囲気は、大気、酸素ガス雰囲気等の酸化性雰囲気である。

[0063] そして、焼成工程では、紡糸繊維を酸化性雰囲気で加熱して焼成し、紡糸繊維に含有されている金属元素を酸化して金属酸化物に変換することにより、セラミックス繊維を得る。また、焼成工程では、紡糸繊維中の金属酸化物以外の不揮発分は、焼成により焼失又は揮散する。

[0064] 本発明のセラミックス繊維の製造方法を行うことにより得られるセラミックス繊維は、平均繊維径が100nm以下と繊維径が細い。

[0065] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維は、金属酸化物が焼結して繊維を構成している無機繊維であり、炭化物が主な構成物であるカーボンファイバーとは異なる。また、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維は、金属酸化物を焼結させることにより製造される人造の繊維なので、人造の無機繊維であり、アスベスト類、ワラストナイトなどの針状結晶質繊維、ウィスカー類等の天然繊維とは異なる。

[0066] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の平均繊維径は、100nm以下、好ましくは30～80nmである。

[0067] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維は、繊維を構成する金属酸化物として、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Ci、Ni、Cu、Al、Si、P、B、Zn及びSeの群から選ばれる1種以上の金属元素の酸化物を含有することが、好ましい。

[0068] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維は、繊維を構成する金属酸化物として、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Mn、Fe、Al、Si、P、B及びZnの群から選ばれる2種以上の金属元素の酸化物を含有することが、特に好ましい。

[0069] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維としては、Al、Ca及びSiの酸化物を必須の金属酸化物として含有する形態例（以下、本発明のセラミック繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（1）とも記載する。）が挙げられる。すなわち、本発明のセラミック繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（1）は、 Al_2O_3 と、CaOと、 SiO_2 と、を必須の金属酸化物として含有し、必要に応じてLi、Na、K、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Mn、Fe、P、B及びZnの群から選ばれる1種以上の金属元素の酸化物等の Al_2O_3 、CaO及び SiO_2 以外の金属酸化物を含有し、且つ、平均繊維径が100nm以下である。

[0070] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（1）は、 Al_2O_3 の含有量が35.0～88.0質量%、CaOの含有量が3.0～45.0質量%、 SiO_2 の含有量が5.0～40.0質量%であることが好ましく、 Al_2O_3 の含有量が39.0～83.0質量%、CaOの含有量が3.0～42.0質量%、 SiO_2 の含有量が8.0～28.0質量%であることが特に好ましく、 Al_2O_3 の含有量が49.0～66.

0質量%、CaOの含有量が26.0～42.0質量%、SiO₂の含有量が8.0～16.0質量%であることが更に好ましい。

[0071] また、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維としては、Al及びCaの酸化物を必須の金属酸化物として含有する形態例（以下、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（2）とも記載する。）が挙げられる。すなわち、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（2）は、Al₂O₃と、CaOと、を必須の金属酸化物として含有し、必要に応じてLi、Na、K、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Mn、Fe、P、B及びZnの群から選ばれる1種以上の金属元素の酸化物等のAl₂O₃及びCaO以外の金属酸化物を含有し、且つ、平均繊維径が100nm以下である。

[0072] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（2）は、Al₂O₃の含有量が53.0～88.0質量%、CaOの含有量が12.0～47.0質量%であることが好ましく、Al₂O₃の含有量が45.0～85.0質量%、CaOの含有量が15.0～55.0質量%であることが特に好ましく、Al₂O₃の含有量が60.0～80.0質量%、CaOの含有量が20.0～40.0質量%であることが更に好ましい。

[0073] また、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維としては、Al及びMgの酸化物又はAl、Mg及びSiの酸化物を必須の金属酸化物として含有する形態例（以下、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（3）とも記載する。）が挙げられる。すなわち、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（3）は、「Al₂O₃及びMgO」又は「Al₂O₃、MgO及びSiO₂」を必須の金属酸化物として含有し、必要に応じて、Li、Na、K、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Mn、Fe、P、B及びZnの群から選ばれる1種以上の金属元素の酸化物等のAl₂O₃、MgO

及び SiO_2 以外の金属酸化物を含有し、且つ、平均繊維径が 100 nm 以下である。

[0074] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例(3)は、 Al_2O_3 の含有量が $30.0\sim81.0$ 質量%、 MgO の含有量が $19.0\sim65.0$ 質量%、 SiO_2 の含有量が $0\sim40.0$ であることが好ましく、 Al_2O_3 の含有量が $33.0\sim78.0$ 質量%、 MgO の含有量が $22.0\sim62.0$ 質量%、 SiO_2 の含有量が $0\sim37.0$ であることが特に好ましく、 Al_2O_3 の含有量が $40.0\sim70.0$ 質量%、 MgO の含有量が $30\sim60.0$ 質量%、 SiO_2 の含有量が $0\sim30.0$ であることが更に好ましい。

[0075] また、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維としては、 Si 、 Ca 及び Mg の酸化物を必須の金属酸化物として含有する形態例(以下、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例(4)とも記載する。)が挙げられる。すなわち、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例(4)は、 SiO_2 と、 CaO と、 MgO と、を必須の金属酸化物として含有し、必要に応じて Li 、 Na 、 K 、 Sr 、 Ba 、 Y 、 Ti 、 Zr 、 Mn 、 Fe 、 P 、 B 及び Zn の群から選ばれる1種以上の金属元素の酸化物等の SiO_2 、 CaO 及び MgO 以外の金属酸化物を含有し、且つ、平均繊維径が 100 nm 以下である。

[0076] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例(4)は、 SiO_2 の含有量が $30.0\sim90.0$ 質量%、 CaO の含有量が $5.0\sim60.0$ 質量%、 MgO の含有量が $5.0\sim60.0$ 質量%であることが特に好ましく、 SiO_2 の含有量が $40.0\sim80.0$ 質量%、 CaO の含有量が $10.0\sim50.0$ 質量%、 MgO の含有量が $10.0\sim50.0$ 質量%であることが特に好ましく、 SiO_2 の含有量が $45.0\sim70.0$ 質量%、 CaO の含有量が $15.0\sim40.0$ 質量%、 MgO の含有量が $15.0\sim40.0$ 質量%であることが更に好ましい。

[0077] また、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維としては、Al及びSiの群から選ばれる1種以上の元素の酸化物と、Ca、Mg、Sr及びBaの群から選ばれる1種以上の元素の酸化物と、を金属酸化物として含有する形態例（以下、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（5）とも記載する。）が挙げられる。すなわち、本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（5）は、 Al_2O_3 及び SiO_2 の群から選ばれる1種以上と、CaO、MgO、SrO及びBaOの群から選ばれる1種以上と、を含有し、必要に応じてLi、Na、K、Y、Ti、Zr、Mn、Fe、P、B及びZnの群から選ばれる1種以上の金属元素の酸化物等の Al_2O_3 、 SiO_2 、CaO、MgO、SrO及びBaO以外の金属酸化物を含有し、且つ、平均繊維径が100nm以下である。

[0078] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維の形態例（5）は、 Al_2O_3 及び SiO_2 の合計含有量が40.0～90.0質量%、CaO、MgO、SrO及びBaOの合計含有量が10.0～60.0質量%であることが好ましく、 Al_2O_3 及び SiO_2 の合計含有量が50.0～85.0質量%、CaO、MgO、SrO及びBaOの合計含有量が15.0～50.0質量%であることが特に好ましく、 Al_2O_3 及び SiO_2 の合計含有量が60.0～80.0質量%、CaO、MgO、SrO及びBaOの合計含有量が20.0～40.0質量%であることが更に好ましい。なお、合計含有量とは、1種のみを含有する場合は、その1種の含有量を指し、2種以上を含有する場合は、それらの合計含有量を指す。

[0079] 本発明のセラミック繊維の製造方法により得られるセラミック繊維の形態例（1）、（2）、（3）、（4）及び（5）は、生体溶解性セラミック繊維である。

[0080] なお、生体溶解性セラミック繊維とは、37℃における生理食塩水溶解率が1%以上である繊維をいう。生理食塩水溶解率は、以下に示す測定条件で測定したときに、生体溶解性セラミック繊維中の各金属元素が、生理食

塩水に溶出される割合を、元素毎に求め、合計した値である。例えば、生体溶解性セラミックス繊維が、Al、Ca、Si及びMgの酸化物で構成されている繊維の場合を例に説明すると、先ず、生体溶解性セラミックス繊維を0.05g及び生理食塩水50mlを三角フラスコ（300ml）に入れ、37℃のインキュベーターに設置する。次に、該三角フラスコに、毎分120回転の水平振盪を48時間継続して与える。振盪後、ろ過し、得られたろ液中に含有されているAl元素、Ca元素、Si元素及びMg元素について、各元素の濃度（mg/L）を、ICP発光分析にて測定する。そして、各元素の濃度及び溶解前の生体溶解性セラミックス繊維中の各元素の含有量（質量%）から、下記式により、生理食塩水溶解率（%）を算出する。なお、ICP発光分析により得られる各元素の濃度を、Al元素の濃度：a1（mg/L）、Ca元素の濃度：a2（mg/L）、Si元素の濃度：a3（mg/L）及びMg元素の濃度a4（mg/L）とし、溶解前の生体溶解性セラミックス繊維中の各元素の含有量を、Al元素の含有量：b1（質量%）、Ca元素の含有量：b2（質量%）、Si元素の含有量：b3（質量%）及びMg元素の含有量：b4（質量%）とする。

$$\text{生理食塩水溶解率（\%）} = \{ \text{ろ液量（L）} \times (a1 + a2 + a3 + a4) \times 100 \} / \{ \text{溶解前の生体溶解性セラミックス繊維の量（mg）} \times (b1 + b2 + b3 + b4) / 100 \}$$

なお、生体溶解性セラミックス繊維ごとに、その生体溶解性セラミックス繊維に含有されている金属元素に着目して、生体溶解性セラミックス繊維中の各金属元素が、生理食塩水に溶出される割合を元素毎に求め、合計して、生理食塩水溶解率（%）を求める。

[0081] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維は、ビーズを実質的に含有しないことが好ましい。ビーズは、連続したセラミックス繊維中に存在し、繊維状とは異なる球形に近い粒子状の箇所のことを呼ぶ。図2のSEM写真中に存在するような、粒子状の金属酸化物の塊である。なお、ビーズを実質的に含有しないとは、セラミックス繊維の倍率20

00倍のSEM写真を撮影し、その倍率2000倍の視野において、直径が平均繊維径に比較して3倍以上であり且つ1 μ m以上のものをビーズとし、そのようなビーズの数を確認し、倍率2000倍の視野内に、確認されたビーズの数が1個以下の場合を「実質的にビーズを含まない。」とする。

[0082] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維は、繊維中にフシ状の塊が存在していないことが好ましい。フシ状の塊とは、繊維中に存在する球状に膨らんでいる部分であり、図3のSEM写真中に存在するような、フシ状の塊近傍のフシ状の塊以外の部分の径より1.5倍を超えて太くなっている部分を指す。なお、フシ状の塊が実質的に存在しないとは、セラミックス繊維の倍率10000倍のSEM写真を撮影し、その倍率10000倍の視野において、フシ状の塊近傍のフシ状以外の部分の径に比べ、1.5倍を超えて太くなっている箇所を、フシ状の塊とし、そのようなフシ状の塊の数を確認し、倍率10000倍の視野内に、確認されたフシ状の塊の数が10個以下の場合を「実質的にフシ状の塊が存在しない。」とする。

[0083] 本発明において、セラミックス繊維の平均繊維径は、走査型電子顕微鏡（SEM）観察にて得られるSEM画像から求められ、SEM画像に現れているセラミックス繊維について、任意に抽出した20箇所の径を測定し、その平均値を、セラミック繊維の平均繊維径とする。

[0084] また、セラミックス繊維がビーズを含むか否か、セラミックス繊維中にフシ状の塊が存在するか否か及びフシ状の塊の太さとフシ状の塊近傍のフシ状の塊以外の部分の径も、セラミックス繊維をSEM観察して得られるSEM画像により確認される。

[0085] 本発明のセラミックス繊維の製造方法により得られるセラミックス繊維は、電気絶縁材、断熱材、フィルター、二次電池用セパレータ、フィラー等として、好適に用いられる。

[0086] 本発明のセラミックス繊維の製造方法では、セラミックス原料組成液に、界面活性剤を含有させることにより、水溶媒を用いるセラミックス原料組成

液の表面張力を低くすることができる。そのため、本発明のセラミックス繊維の製造方法では、セラミックス原料組成液の溶媒として、水溶媒を用いても、その表面張力を低くすること、好ましくはSUS430板に対する接触角が $30^{\circ} \sim 54^{\circ}$ 、特に好ましくはSUS430板に対する接触角が $30^{\circ} \sim 54^{\circ}$ と低くすることができるので、平均繊維径が 100 nm 以下のセラミックス繊維、好ましくは、平均繊維径が 100 nm 以下であり、且つ、ビーズ及びフシ状の塊が存在しないセラミックス繊維を得ることができる。

[0087] そのため、本発明のセラミックス繊維の製造方法では、セラミックス原料組成液の溶媒として、水溶媒を用いることができるので、金属源となる金属化合物として、金属酸化物や金属塩を用いることができる。このことにより、本発明のセラミックス繊維の製造方法によれば、種々の金属元素からなるセラミックス繊維、特に、2以上の金属元素からなり、平均繊維径が 100 nm 以下のセラミックス繊維、好ましくは、平均繊維径が 100 nm 以下であり、且つ、ビーズ及びフシ状の塊が存在しないセラミックス繊維を、工業的に有利に製造することができる。

実施例

[0088] <分析方法>

(セラミックス原料組成液の粘度)

粘弾性測定装置(Anton Paar社製 Physica MCR301)を用い、セラミックス原料組成液の液温を 25°C に維持し、せん断速度 10 s^{-1} の時のせん断粘度を測定し、その値を、セラミックス原料組成液の粘度とした。

(セラミックス原料組成液の接触角)

セラミックス原料組成液を 25°C に維持し、 25°C 、相対湿度 $50\% \text{ RH}$ の雰囲気において、SUS430板上に $1.6 \sim 1.7\text{ }\mu\text{L}$ 滴下し、直読法によって接触角を評価した。なお、用いたSUS板に対する水(ミリポア社製—Simpli

labによる超純水)の接触角は 78.9° であった。

<接触角測定用SUS430板>

・主要成分がFe：80～84質量%、Cr：16～18質量%の組成を有するステンレス鋼

・BA処理（Bright Anneal）したもの、久宝金属社製、H334

・表面粗さ：Ra=0.3～0.6 μm、レーザ顕微鏡（キーエンス社製、VK-9710）を用いて、倍率200倍の3次元のレーザ顕微鏡像を撮影し、装置付属の解析ソフトにより算出した算術平均表面粗さRa

（繊維の平均繊維径）

走査型電子顕微鏡（日本電子製JSM-7600F）で、倍率30000倍のSEM写真を撮影し、その倍率30000倍の視野から無作為に20箇所選定して繊維の幅を計測し、測定した繊維径を平均して、平均繊維径を求めた。

（ビーズ）

走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-7600F）で、倍率2000倍のSEM写真を撮影し、その倍率2000倍の視野において、直径が平均繊維径に比較して3倍以上であり且つ1 μm以上の球形のものをビーズとし、そのようなビーズの数を確認した。倍率2000倍の視野内に、確認されたビーズの数が1個以下の場合を「ビーズなし」と、2個以上の場合を「ビーズあり」と評価した。

（フシ状の塊）

走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-7600F）で、倍率10000倍のSEM写真を撮影し、その倍率10000倍の視野において、径がその近傍の繊維径に比較して1.5倍を超えている箇所をフシ状の塊とし、そのようなフシ状の塊の数を確認した。倍率10000倍の視野内に、確認されたフシ状の塊の数が10個以下の場合を「フシなし」と、11個以上の場合を「フシあり」と評価した。

[0089] （実施例及び比較例）

<セラミックス原料組成液の調製>

表 1 ～ 5 に示す配合割合で、水に、各配合物を混合し、攪拌して、セラミックス原料組成液を調製した。

・ A l 原料：塩基性カルボン酸アルミニウム ($Al(OH)_x(RCOO)_{3-x}$ で表され、RCOO はギ酸、酢酸及び乳酸のうちから選ばれるカルボン酸であり、 $x = 1.0 \sim 2.5$ である。)、不揮発分含有量 24.7 質量%、酸化物換算の含有量 10.5 質量%、

・ C a 原料：酢酸カルシウム、不揮発分含有量 20.7 質量%、酸化物換算含有量 7.3 質量%

・ S i 原料：コロイダルシリカ、不揮発分含有量 20.9 質量%、酸化物換算含有量 19.6 質量%

・ 繊維形成助剤：ポリアクリル酸エステル、不揮発分含有量 15.0 質量%

・ 界面活性剤：第 1 級アルコールエトキシレート、不揮発分含有量 10.0 質量%

[0090] <紡糸>

次いで、得られたセラミックス原料組成液を、エレクトロスピンング法で紡糸して、紡糸繊維を得た。紡糸条件は、表 1 ～ 5 に示す通りである。

[0091] <焼成>

次いで、得られた紡糸繊維を、表 1 ～ 5 に示す焼成温度及び焼成時間にて、焼成した。

[0092] 実施例 1 において、焼成後のセラミックス繊維の走査型電子顕微鏡写真を図 1 に示した。

[0093]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
セラミックス原料組成液(溶媒：水)					
配合割合(質量%)					
塩基性カチオン酸アルミニウム(不揮発分)	7.1	7.8	5.5	6.6	9.3
Al 元素を Al_2O_3 換算した含有量	3.0	3.3	2.3	2.8	4.0
酢酸カルシウム(不揮発分)	3.8	4.1	2.9	3.5	5.0
Ca 元素を CaO 換算した含有量	1.4	1.5	1.0	1.2	1.8
シリカ(不揮発分)	0.6	0.7	0.5	0.6	0.8
Si 元素を SiO_2 換算した含有量	0.6	0.6	0.4	0.5	0.7
繊維形成助剤(不揮発分)	5.8	6.3	6.2	7.5	4.5
酸					
蟻酸	2	2.1	2	2.5	2.6
硝酸	—	—	—	—	—
酢酸	—	—	—	—	—
界面活性剤(不揮発分)	0.14	0.15	0.11	0.13	0.18
全金属元素の含有量(A) (金属酸化物換算)	5	5.4	3.8	4.6	6.5
不揮発分の含有量(B) ¹⁾	17.5	19	15.2	18.3	19.8
(A) / (B)	0.28	0.28	0.25	0.25	0.33
性状					
粘度(Pa·s)	0.24	0.35	0.25	0.6	0.15
接触角(°)	44	49	49	49	34
pH	4.2	4.2	4.2	4.2	4.3
エレクトロスピンニング法					
条件					
雰囲気温度(°C)	24.5	26.1	26.7	26.8	25.3
雰囲気湿度(%RH)	40.6	37.1	36.4	35.6	39.9
コレクター距離(mm)	150	150	150	150	150
印加電圧(kV)	16	16	16	16	14
押し出し速度(ml/h)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紡糸繊維					
平均繊維径(nm)	167	200	130	171	110
焼成					
焼成温度(°C)	800	800	800	800	800
焼成時間(h)	2	2	2	2	2
セラミックス繊維					
平均繊維径(nm)	68	93	60	99	86
ビーズ	なし	なし	なし	なし	なし
フシ	なし	なし	なし	なし	なし

[0094]

[表2]

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
セラミックス原料組成液(溶媒：水)					
配合割合(質量%)					
塩基性加触媒(不揮発分)	8.5	7.1	7.1	6.9	7.1
Al 元素を Al_2O_3 換算した含有量	3.6	3.0	3.0	2.9	3.0
酢酸カルシウム(不揮発分)	4.5	3.8	3.8	3.7	3.8
Ca 元素を CaO 換算した含有量	1.6	1.4	1.3	1.3	1.3
シリカ(不揮発分)	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6
Si 元素を SiO_2 換算した含有量	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6
繊維形成助剤(不揮発分)	5.5	5.8	5.7	5.6	5.8
酸					
蟻酸	2.3	7.8	2.9	5.1	—
硝酸	—	—	—	—	—
酢酸	—	—	—	—	8
界面活性剤(不揮発分)	0.16	0.14	0.14	0.13	0.14
全金属元素の含有量(A) (金属酸化物換算)	5.9	5	4.9	4.8	4.9
不揮発分の含有量(B) ¹⁾	19.3	17.5	17.3	16.2	17.5
(A) / (B)	0.3	0.28	0.28	0.3	0.28
性状					
粘度(Pa・s)	0.24	0.26	0.24	0.25	0.25
接触角(°)	39	43	41	46	43
pH	4.3	3.7	4.3	3.6	4.1
エレクトロスピンニング法					
条件					
雰囲気温度(°C)	26.1	24.6	26.1	26.5	25.5
雰囲気湿度(%RH)	37.6	40.6	37.9	36.3	40.8
コレクター距離(mm)	150	150	150	150	150
印加電圧(kV)	12	16	16	16	16
押し出し速度(ml/h)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紡糸繊維					
平均繊維径(nm)	198	162	141	141	188
焼成					
焼成温度(°C)	800	800	800	800	800
焼成時間(h)	2	2	2	2	2
セラミックス繊維					
平均繊維径(nm)	88	76	72	72	93
ビーズ	なし	なし	なし	なし	なし
フシ	なし	なし	なし	なし	なし

[0095]

[表3]

	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5
セラミックス原料組成液(溶媒：水)					
配合割合(質量%)					
塩基性カチオン酸アルミニウム(不揮発分)	6.9	7.0	6.9	7.1	7.1
Al 元素を Al_2O_3 換算した含有量	2.9	3.0	2.9	3.0	3.0
酢酸カルシウム(不揮発分)	3.7	3.8	3.7	3.8	3.8
Ca 元素を CaO 換算した含有量	1.3	1.3	1.3	1.4	1.3
シリカ(不揮発分)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Si 元素を SiO_2 換算した含有量	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6
繊維形成助剤(不揮発分)	5.6	5.7	5.6	5.8	5.8
酸					
蟻酸	-	-	-	-	-
硝酸	-	-	-	-	1
酢酸	-	-	-	2	-
界面活性剤(不揮発分)	0.13	0.34	0.67	0.14	0.14
全金属元素の含有量(A) (金属酸化物換算)	4.8	4.9	4.8	5	4.9
不揮発分の含有量(B) ¹⁾	16.8	17.4	17.4	19.5	18.4
(A) / (B)	0.28	0.28	0.27	0.27	0.27
性状					
粘度(Pa·s)	0.22	0.24	0.24	0.23	0.25
接触角(°)	45	27	21	49	50
pH	4.9	4.9	4.9	4.6	4.6
エレクトロスピンニング法					
条件					
雰囲気温度(°C)	26.4	26.4	24.8	25.8	25.9
雰囲気湿度(%RH)	34	34.2	40.7	40.8	38.2
コレクター距離(mm)	150	150	150	150	150
印加電圧(kV)	16	16	18	18	16
押し出し速度(ml/h)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紡糸繊維					
平均繊維径(nm)	130	165	128	143	135
焼成					
焼成温度(°C)	800	800	800	800	800
焼成時間(h)	2	2	2	2	2
セラミックス繊維					
平均繊維径(nm)	67	85	66	73	69
ビーズ	なし	なし	なし	なし	なし
フシ	あり	あり	あり	あり	あり

[0096]

[表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
セラミックス原料組成液(溶媒:水)					
配合割合(質量%)					
塩基性カチオン酸アルミニウム(不揮発分)	7.0	7.0	7.0	18.0	19.5
Al 元素を Al_2O_3 換算した含有量	3.0	3.0	3.0	7.7	8.3
酢酸カルシウム(不揮発分)	3.7	3.7	3.7	9.6	10.4
Ca 元素を CaO 換算した含有量	1.3	1.3	1.3	3.4	3.7
シリカ(不揮発分)	0.6	0.6	0.6	1.5	1.7
Si 元素を SiO_2 換算した含有量	0.6	0.6	0.6	1.4	1.6
繊維形成助剤(不揮発分)	5.7	5.6	5.6	2.9	3.2
酸					
蟻酸	-	-	-	2.3	2.5
硝酸	-	-	-	-	-
酢酸	-	-	-	-	-
界面活性剤(不揮発分)	0	0.01	0.03	0.18	0.19
全金属元素の含有量(A) (金属酸化物換算)	4.8	4.8	4.8	12.5	13.5
不揮発分の含有量(B) ¹⁾	17	16.9	16.9	32.3	34.8
(A) / (B)	0.29	0.29	0.29	0.39	0.39
性状					
粘度(Pa·s)	0.23	0.23	0.23	0.2	0.25
接触角(°)	68	69	55	25	30
pH	4.8	4.9	4.9	4.6	4.6
エレクトロスピンニング法					
条件					
雰囲気温度(°C)	25.1	24.5	26.1	25.4	25.4
雰囲気湿度(%RH)	39.5	41.3	36.5	39.6	34.4
コレクター距離(mm)	150	150	150	150	150
印加電圧(kV)	18	16	18	12	9
押し出し速度(ml/h)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紡糸繊維					
平均繊維径(nm)	156	118	139	324	454
焼成					
焼成温度(°C)	800	800	800	800	800
焼成時間(h)	2	2	2	2	2
セラミックス繊維					
平均繊維径(nm)	80	61	71	255	284
ビーズ	あり	あり	あり	なし	なし
フシ	あり	あり	あり	なし	なし

[0097]

[表5]

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
セラミックス原料組成液(溶媒：水)					
配合割合(質量%)					
塩基性アルミニウム(不揮発分)	20.8	13.7	15.0	6.9	11.5
Al 元素を Al_2O_3 換算した含有量	8.8	5.8	6.4	2.9	4.9
酢酸カルシウム(不揮発分)	11.1	7.3	8.0	3.7	6.1
Ca 元素を CaO 換算した含有量	3.9	2.6	2.8	1.3	2.2
シリカ(不揮発分)	1.8	1.2	1.3	0.6	1.0
Si 元素を SiO_2 換算した含有量	1.7	1.1	1.2	0.5	0.9
繊維形成助剤(不揮発分)	3.4	4.4	4.9	5.6	3.7
酸					
蟻酸	2.7	3.8	4.1	0.9	3.2
硝酸					
酢酸					
界面活性剤(不揮発分)	0.2	0.27	0.29	0.03	0.22
全金属元素の含有量(A) (金属酸化物換算)	14.4	9.5	10.4	4.8	8
不揮発分の含有量(B) ¹⁾	37.2	26.9	29.4	16.7	22.6
(A) / (B)	0.39	0.35	0.35	0.29	0.35
性状					
粘度(Pa・s)	0.41	0.24	0.39	0.22	0.11
接触角(°)	35	30	30	62	24
pH	4.6	4.4	4.4	4.6	4.5
エレクトロスピンニング法					
条件					
雰囲気温度(°C)	26	26.5	26.4	26.2	26.2
雰囲気湿度(%RH)	38.6	37.4	34.8	36.6	37.4
コレクター距離(mm)	150	150	150	150	150
印加電圧(kV)	9	12	9	16	12
押し出し速度(ml/h)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紡糸繊維					
平均繊維径(nm)	664	338	535	132	167
焼成					
焼成温度(°C)	800	800	800	800	800
焼成時間(h)	2	2	2	2	2
セラミックス繊維					
平均繊維径(nm)	452	217	213	68	104
ビーズ	なし	なし	なし	あり	あり
フシ	なし	なし	なし	あり	なし

[0098]

[表6]

	実施例 1 6	比較例 1 1	比較例 1 2	比較例 1 3
セラミックス原料組成液(溶媒：水)				
配合割合(質量%)				
塩基性カルボン酸アルミニウム(不揮発分) Al 元素を Al_2O_3 換算した含有量	12.1 5.1	12.5 5.3	16.4 7.0	12.5 5.3
酢酸カルシウム(不揮発分) Ca 元素を CaO 換算した含有量	- -	- -	- -	- -
シリカ(不揮発分) Si 元素を SiO_2 換算した含有量	- -	- -	- -	- -
繊維形成助剤(不揮発分)	6.06	6.25	4.91	6.27
酸				
蟻酸	-	-	-	-
硝酸	-	-	-	-
酢酸	-	-	-	-
界面活性剤(不揮発分)	0.146	0.025	0.098	0.005
全金属元素の含有量(A) (金属酸化物換算)	5.15	5.31	6.96	5.33
不揮発分の含有量(B) ¹⁾	18.33	18.76	21.38	18.82
(A) / (B)	0.281	0.283	0.325	0.283
性状				
粘度(Pa・s)	0.39	0.33	0.18	0.32
接触角(°)	41	69	53	77
pH	4.3	4.3	4.3	4.2
エレクトロスピンニング法				
条件				
雰囲気温度(°C)	20.4	22.1	22.4	22.3
雰囲気湿度(%RH)	39.7	31.5	32	33.1
コレクター距離(mm)	150	150	150	150
印加電圧(kV)	11	11	10	12
押し出し速度(ml/h)	0.2	0.2	0.2	0.2
紡糸繊維				
平均繊維径(nm)	160	167	213	179
焼成				
焼成温度(°C)	800	800	800	800
焼成時間(h)	2	2	2	2
セラミックス繊維				
平均繊維径(nm)	83	87	110	93
ビーズ	なし	あり	なし	あり
フシ	なし	なし	なし	なし

[表7]

	実施例 1 7	比較例 1 4	実施例 1 8	比較例 1 5	実施例 1 9
セラミックス原料組成液(溶媒：水)					
配合割合(質量%)					
塩基性カルボン酸アルミニウム(不揮発分) Al 元素を Al_2O_3 換算した含有量	10.8 4.6	10.9 4.7	9.2 3.9	9.2 3.9	11.8 5.0
酢酸カルシウム(不揮発分) Ca 元素を CaO 換算した含有量	— —	— —	2.8 1.0	2.8 1.0	— —
シリカ(不揮発分) Si 元素を SiO_2 換算した含有量	1.22 1.15	1.24 1.16	— —	— —	0.28 0.26
繊維形成助剤(不揮発分)	6.01	6.10	5.99	6.01	6.04
酸					
蟻酸	—	—	—	—	—
硝酸	—	—	—	—	—
酢酸	—	—	—	—	—
界面活性剤(不揮発分)	0.108	0.006	0.108	0.006	0.145
全金属元素の含有量(A) (金属酸化物換算)	5.73	5.82	4.89	4.91	5.28
不揮発分の含有量(B) ¹⁾	18.14	18.30	18.07	18.03	18.26
(A) / (B)	0.316	0.318	0.271	0.272	0.289
性状					
粘度(Pa・s)	0.30	0.30	0.24	0.23	0.34
接触角(°)	54	73	53	73	44
pH	4.3	4.4	4.7	4.7	4.4
エレクトロスピンニング法					
条件					
雰囲気温度(°C)	23.9	23.9	23.5	23.6	22.6
雰囲気湿度(%RH)	30.2	29.5	32.4	31.5	32.6
コレクター距離(mm)	150	150	150	150	150
印加電圧(kV)	11	11	12	11	11
押し出し速度(ml/h)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紡糸繊維					
平均繊維径(nm)	182	158	170	141	180
焼成					
焼成温度(°C)	800	800	800	800	800
焼成時間(h)	2	2	2	2	2
セラミックス繊維					
平均繊維径(nm)	94	88	82	73	93
ビーズ	なし	あり	なし	あり	なし
フシ	なし	なし	なし	なし	なし

[0100] 表1～表7中、1)は、塩基性カルボン酸アルミニウム、酢酸カルシウム、シリカ、繊維形成助剤及び界面活性剤の不揮発分の含有量である。

産業上の利用可能性

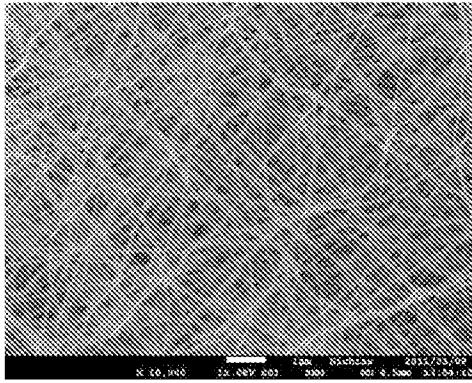
[0101] 本発明によれば、平均繊維径が100nm以下と繊維径が細いセラミックス繊維を提供できるので、繊維径を細くすることにより高性能化が図れる種々の用途において、高性能な製品を提供できる。

請求の範囲

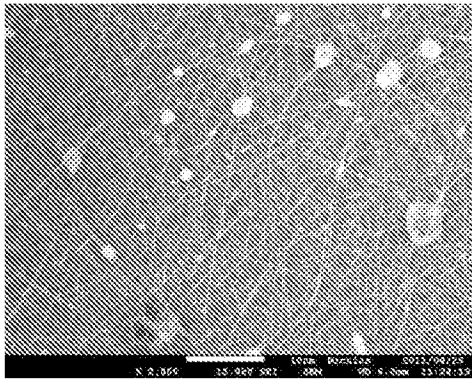
- [請求項1] セラミックス繊維を構成する金属酸化物源となる金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、を含有し、溶媒が水であり、該金属酸化物源の金属元素の含有量が金属酸化物換算で3.0～9.0質量%であり、該金属元素を有する化合物、該繊維形成助剤及び該界面活性剤の不揮発分の合計含有量が10.0～21.0質量%であり、該界面活性剤の含有量が0.05～5.0質量%であるセラミックス原料組成液を調製するセラミックス原料組成液調製工程と、
- 該セラミックス原料組成液をエレクトロスピンング法で紡糸して、紡糸繊維を得る紡糸工程と、
- 該紡糸繊維を焼成することにより、セラミックス化させて、セラミックス繊維を得る焼成工程と、
- を有することを特徴とするセラミックス繊維の製造方法。
- [請求項2] 前記セラミックス原料組成液のSUS430板に対する接触角が、30～54°であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス繊維の製造方法。
- [請求項3] 前記セラミックス原料組成物のpHが2.0～4.5であることを特徴とする請求項1又は2いずれか1項記載のセラミックス繊維の製造方法。
- [請求項4] 前記セラミックス原料組成液の粘度が0.1～1.0Pa・sであることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載のセラミックス繊維の製造方法。
- [請求項5] 前記セラミックス原料組成液調製工程において、前記セラミックス原料組成液に、硝酸、蟻酸又は酢酸を添加することにより、pHを2.0～4.5に調節することを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載のセラミックス繊維の製造方法。
- [請求項6] 前記繊維形成助剤が水溶性高分子であることを特徴とする請求項1～5いずれか1項記載のセラミックス繊維の製造方法。

- [請求項7] 前記紡糸工程において、前記セラミックス原料組成液を紡糸するときの雰囲気湿度が10～50%RHであることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載のセラミックス繊維の製造方法。
- [請求項8] 前記セラミックス原料組成液が、アルミニウム化合物と、カルシウム化合物と、珪素化合物と、を混合して得られたものであることを特徴とする請求項1～7いずれか1項記載のセラミックス繊維の製造方法。
- [請求項9] 前記アルミニウム化合物が塩基性酸アルミニウムであり、前記カルシウム化合物が水溶性のカルシウム化合物であり、前記珪素化合物がコロイダルシリカであることを特徴とする請求項1～8いずれか1項記載のセラミックス繊維の製造方法。
- [請求項10] セラミックス繊維を構成する金属酸化物源となる金属元素と、繊維形成助剤と、界面活性剤と、を含有し、溶媒が水であり、該金属酸化物源の金属元素の含有量が金属酸化物換算で3.0～9.0質量%であり、該金属元素を有する化合物、該繊維形成助剤及び該界面活性剤の不揮発分の合計含有量が10.0～21.0質量%であり、該界面活性剤の含有量が0.05～5.0質量%であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス繊維製造用のセラミックス原料組成液。
- [請求項11] 前記セラミックス原料組成液のSUS430に対する接触角が、30～54°であることを特徴とする請求項10記載のセラミックス繊維製造用のセラミックス原料組成液。
- [請求項12] pHが2.0～4.5であることを特徴とする請求項10又は11いずれか1項記載のセラミックス原料組成液。
- [請求項13] 粘度が0.1～1.0Pa・sであることを特徴とする請求項10～12いずれか1項記載のセラミックス原料組成液。
- [請求項14] 前記繊維形成助剤が水溶性高分子であることを特徴とする請求項10～13いずれか1項記載のセラミックス原料組成液。

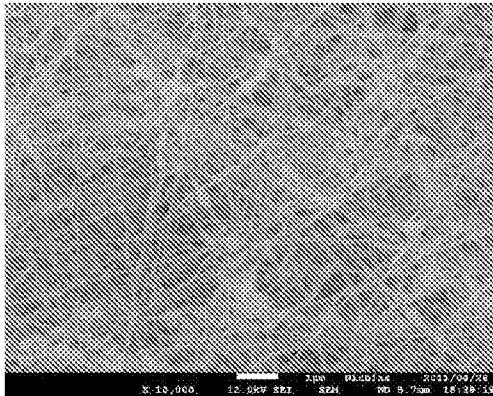
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B28B1/00(2006.01)i, C04B35/195(2006.01)i, D01D5/04(2006.01)i, D01F9/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B28B1/00, C04B35/00-35/22, C04B35/622, D01D5/04, D01F9/08-9/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-189798 A (Teijin Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims 2 to 5; paragraphs [0004], [0013], [0022], [0026], [0027], [0029], [0030], [0032], [0044] to [0046] (Family: none)	1-14
A	JP 2010-202983 A (Teijin Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims 4 to 7; paragraphs [0005], [0022], [0029], [0034] to [0037], [0039], [0052] to [0054] (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2013 (01.02.13)Date of mailing of the international search report
12 February, 2013 (12.02.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079479

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/129844 A1 (Teijin Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims 7 to 10; page 11, line 7 to page 13, line 9; page 19, line 16 to page 20, line 9 & US 2009/0208744 A1 & EP 1887112 A1 & CN 101213330 A & KR 2008-0015875 A	1-14
E,X	WO 2012/153806 A1 (Nichias Corp.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B28B1/00(2006.01)i, C04B35/195(2006.01)i, D01D5/04(2006.01)i, D01F9/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B28B1/00, C04B35/00-35/22, C04B35/622, D01D5/04, D01F9/08-9/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-189798 A（帝人株式会社）2010.09.02, 請求項 2-5, 段落【0004】、【0013】、【0022】、【0026】、【0027】、【0029】、【0030】、【0032】、【0044】 - 【0046】（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2010-202983 A（帝人株式会社）2010.09.16, 請求項 4-7, 段落【0005】、【0022】、【0029】、【0034】 - 【0037】、【0039】、【0052】 - 【0054】（ファミリーなし）	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

相田 悟

4 T

3 9 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/129844 A1 (帝人株式会社) 2006. 12. 07, 請求の範囲 7-10, 第 11 頁第 7 行-第 13 頁第 9 行, 第 19 頁第 16 行-第 20 頁第 9 行 & US 2009/0208744 A1 & EP 1887112 A1 & CN 101213330 A & KR 2008-0015875 A	1-14
E, X	WO 2012/153806 A1 (ニチアス株式会社) 2012. 11. 15, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14