

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5558518号  
(P5558518)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月13日(2014.6.13)

(51) Int.Cl.	F I
D 2 1 H 13/36 (2006.01)	D 2 1 H 13/36 Z
D 2 1 H 17/68 (2006.01)	D 2 1 H 17/68
D 0 6 C 7/04 (2006.01)	D 0 6 C 7/04

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-108351 (P2012-108351)	(73) 特許権者	311010475 K J 特殊紙株式会社 静岡県富士市新橋町7番1号
(22) 出願日	平成24年5月10日(2012.5.10)	(72) 発明者	本田 大輔 静岡県富士市新橋町7-1 K J 特殊紙株式会社内
(65) 公開番号	特開2013-234410 (P2013-234410A)	(72) 発明者	海野 朋行 静岡県富士市新橋町7-1 K J 特殊紙株式会社内
(43) 公開日	平成25年11月21日(2013.11.21)	審査官	中村 勇介
審査請求日	平成26年2月27日(2014.2.27)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性無機繊維シート基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

繊維分として平均繊維径2～5μmの生体溶解性セラミック繊維、平均繊維径5～15μmのガラス繊維、及び有機繊維を用い、無機バインダーとして硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、カチオン性コロイダルシリカ、アルミナゾルから選ばれる少なくとも1種以上のカチオン性無機バインダーとセピオライトとを用いて湿式抄造することにより得られる500 焼成後のMD方向の湿潤引張り強さが1000N/m以上、500 焼成後の保液量が1000g/m<sup>2</sup>以上であることを特徴とする耐熱性無機繊維シート基材。

【請求項2】

坪量が50～90g/m<sup>2</sup>である請求項1記載の耐熱性無機繊維シート基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生体溶解性セラミック繊維を利用した耐熱性無機繊維シート基材に関する。

【背景技術】

【0002】

セラミックス系無機繊維は工業材料として優れた特性を有しており、鉄鋼、石油、化学、電気、自動車、建材、航空宇宙などのあらゆる産業界での利用が定着している。現在、工業材料としては、もはや特殊な材料ではなくなっており、耐熱触媒担持材、断熱材、耐熱濾過材、耐熱絶縁材、耐熱シール材、耐熱パッキン材、耐熱緩衝材、耐熱クッション材等

として様々な用途に利用されている。

#### 【0003】

セラミック繊維としては、主として常用温度1,250以下で使用されるアルミナ( $Al_2O_3$ ) - シリカ( $SiO_2$ )系の非晶質セラミック繊維と1,250より高温で使用されるアルミナ質の結晶質セラミック繊維が存在し、高耐火性及び高断熱性の特徴を活かして省エネルギー材料として用いられてきた。しかしながら、これまでにセラミック繊維が原因で人に対する腫瘍発症等の健康障害は報告されていないが、1997年EUはEU指令67/548/EECに基づく「発がん性に関するカテゴリー分類」にMMVFs (man-made vitreous fibers = 人造非晶質繊維)を追加した。以来、非晶質セラミック繊維はEU指令97/69/EC等によりCategory 2 (人に対して発がんの疑いがある)に分類され、包装表示が決められている。EU各国では、非晶質セラミック繊維の使用に関する規制を強めており、作業場の暴露繊維濃度基準の強化をはじめに、ドイツでは建材分野での使用が禁止されている。

10

#### 【0004】

このような状況の中、セラミック繊維メーカー各社では、より人体に対して影響の少ないセラミック繊維の商品化検討を進め、EU指令に基づく動物実験でEU指令が適用されないことが証明され、カテゴリー0(適用除外物質)に分類される人造非晶質繊維である生体溶解性セラミック繊維が開発されるに至った。非晶質セラミック繊維は、シリカ( $SiO_2$ )、アルミナ( $Al_2O_3$ )から構成されるが、生体溶解性セラミック繊維は酸化カルシウム( $CaO$ )、酸化マグネシウム( $MgO$ )等を修飾酸化物として含み、化学組成に大きな違いがある。また、平均繊維径が非晶質セラミック繊維に比べて太く、そのバラツキも大きいといった違いがある。

20

#### 【0005】

化学組成の違いおよび繊維径の違いが影響し、生体溶解性セラミック繊維を使用したシート基材は、アルミナ - シリカ系の非晶質セラミック繊維を使用したシート基材と比較して強度が得られにくい課題がある。生体溶解性セラミック繊維は化学組成が異なる影響で、水に分散した際の繊維表面の電荷が変化し、繊維間もしくは無機バインダーとの相互作用が弱くなると考えられる。また、繊維径が太くなるとシート化した際の強度は一般的に低下することが知られており、平均繊維径が太い生体溶解性セラミック繊維を使用したシートは強度が得られにくい。さらに生体溶解性セラミック繊維は平均繊維径のバラツキが大きいことから安定した品質が得られにくい課題がある。

30

#### 【0006】

セラミック繊維を用いた耐熱性無機繊維シート基材は既に様々な分野で使用されているが、代表用途としてハニカム状のガス吸着素子が挙げられる(例えば、特許文献1参照)。この文献では、セラミック繊維、ガラス繊維、山皮などの粘土鉱物および有機バインダーを混合抄造した紙によりハニカム状積層体を形成し、特定の雰囲気下で焼成処理して有機バインダーを除去した後、ガス吸着剤粒子とシリカゾル等の無機結合剤との混合分散体を含浸し乾燥してハニカム状のガス吸着素子を製造する方法が提案されている。特許文献1の製造方法により、良好な吸着性能を有するハニカム状のガス吸着素子を形成するには、焼成処理後の基材の物理強度と保液性能が優れている必要がある。しかしながら前述した様に、生体溶解性セラミック繊維は通常为非晶質セラミック繊維に比べて、化学成分が異なり、平均繊維径が太く、そのバラツキが大きいため、坪量が $100\text{ g/m}^2$ を超えるシート基材においては大きな問題には至らないが、最終製品の軽量化とコストダウンを目的として低米坪化が進んでいる中、特に坪量が $100\text{ g/m}^2$ 以下の軽量シート基材においては、焼成後の物理強度と保液性を両立できないといった問題がある。

40

#### 【0007】

耐熱性無機繊維シート基材に関しては色々な方法が提案されている。焼成後のシートの物理強度を向上させる方法として、耐熱性無機繊維と無機バインダー成分とを必須成分として湿式抄造法にてシート化し、そのシートを400以上の温度で焼成した後、さらに無機バインダー成分を添加する方法が提案されている(例えば、特許文献2参照)。また、

50

セラミック繊維、特定の軟化点及び繊維径を有するガラス繊維及びガラス長繊維と乾燥固結性無機物を特定の範囲含有し、有機バインダーで結着された湿式法によって形成された耐熱性セラミック繊維シート基材が提案されている（例えば、特許文献3参照）。さらに、含水無機物及び/又は炭酸塩、セルロース繊維、無機繊維、セピオライト及び合成高分子を特定の割合で含有して湿式抄造して得られた不燃シート基材が提案されている（例えば、特許文献4参照）。しかしながら、特許文献2～4では、何れも焼成後のシートの物理強度向上に着目したものであり、焼成後の保液性に関する記述はなく、また、使用する無機繊維も生体溶解性セラミック繊維に関する記述はなく、さらには、生体溶解性セラミック繊維の化学組成の違い、平均繊維径やバラツキによる課題の記述もない。一方、生体溶解性無機繊維、有機ファイバー、ファイバー以外のバインダーを特定の範囲含有し、抄造して得られた不織布から形成されたハニカム構造体が提案されている（例えば、特許文献5参照）。しかしながら、特許文献5の発明では生体溶解性と耐熱性に着目はしているが、焼成後の物理強度や保液性に関する記述はなく、さらには、生体溶解性セラミック繊維の化学組成の違い、平均繊維径バラツキ（平均繊維径は1～20μm、好ましくは1～4μmと記載されている）による課題及びその解決方法に関する記述はない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第2925127号公報

【特許文献2】特開2001-262468号公報

20

【特許文献3】特開2006-37269号公報

【特許文献4】特開2007-270368号公報

【特許文献5】特許第3880038号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、従来のセラミック繊維に比べて、化学組成が異なり、平均繊維径が太く、そのバラツキも大きい生体溶解性セラミック繊維を利用した軽量シート基材であっても、焼成後の物理強度及び保液性に優れ、より人体に対して安全な耐熱性無機繊維シート基材を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、鋭意研究した結果、繊維分として生体溶解性セラミック繊維、ガラス繊維、及び有機繊維、無機バインダーとしてカチオン性無機バインダーとセピオライトを必須成分として湿式抄造したシート基材により、上記課題が達成されることを見出したものである。

すなわち、本発明は繊維分として平均繊維径2～5μmの生体溶解性セラミック繊維、平均繊維径5～15μmのガラス繊維、及び有機繊維を用い、無機バインダーとして硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、カチオン性コロイダルシリカ、アルミナゾルから選ばれる少なくとも1種以上のカチオン性無機バインダーとセピオライトとを用いて湿式抄造することにより得られる500℃焼成後のMD方向（紙の流れ方向）の湿潤引張り強さが100N/m以上、500℃焼成後の保液量が100g/m<sup>2</sup>以上であることを特徴とする耐熱性無機繊維シート基材を要旨とするものである。

40

詳しくは、本発明は、繊維分として、45μm以上の非繊維状物の含有率が4～20重量%である平均繊維径2～5μmの生体溶解性セラミック繊維20～80重量%、繊維長1～30mmで平均繊維径5～15μmのガラス繊維10～70重量%、有機繊維5～30重量%を配合し、無機バインダーとして硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、カチオン性コロイダルシリカ、アルミナゾルから選ばれる少なくとも1種以上のカチオン性無機バインダーとセピオライトとを、それぞれ繊維分に対して0.1～5重量%、20～60重量%配合して、湿式抄造して得られる500℃焼成後のMD方向（紙の流れ方向）の

50

湿潤引張り強さが100N/m以上、500 焼成後の保液量が100g/m<sup>2</sup>以上であることを特徴とする耐熱性無機繊維シート基材を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の耐熱性無機繊維シート基材は、生体溶解性セラミック繊維、ガラス繊維、有機繊維、無機バインダーとしてカチオン性無機バインダーとセピオライトを必須成分として、湿式抄造法で得る事が出来る。カチオン性無機バインダーは、焼成により無機繊維とセピオライトを強く接着する作用をしているものと推定され、焼成後の湿潤引張り強さを向上させる。一方、セラミック繊維よりも繊維径が太いガラス繊維が配合されることで無機繊維間に空隙が形成され、また焼成工程で消失する有機繊維によっても適度な空隙が形成されることで、焼成後に十分な保液性を確保する事が可能となる。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の耐熱性無機繊維シート基材について詳説する。本発明の耐熱性無機繊維シート基材は、生体溶解性セラミック繊維、ガラス繊維、有機繊維、無機バインダーとしてカチオン性無機バインダーとセピオライトを必須成分として湿式抄造したシート基材からなる。

【0013】

本発明に用いられる生体溶解性セラミック繊維は「EU指令97/69/EC」規制におけるカテゴリ0（適用除外物質）に分類される繊維から選択される。そのためには、Not a Q「生体内溶解性繊維判定基準」により下記4種類の動物実験のどれかで安全性を証明されるか、またはNot a R「吸入性繊維でないことの判定基準」により長さ加重幾何平均繊維径から標準偏差の2倍を差し引いた数値が6μmを越える繊維であることが必要である。

20

【0014】

(1) 短期吸入による生体内滞留性試験で、20μmより長い繊維が10日未満の荷重半減期をもつこと、

(2) 短期気管内注入による生体内滞留試験で、20μmより長い繊維が40日未満の荷重半減期を持つこと、

(3) 腹腔内投与試験により過大な発がん性の証拠がないこと、

30

(4) 長期間吸入試験で、関連ある病原性変化もしくは腫瘍性変化がないこと。

【0015】

上記の安全性が確認された生体溶解性セラミック繊維であれば、その製造方法や化学組成に特に制限はなく、例えば、生体溶解性ロックウールを使用することも出来る。また、本発明における生体溶解性セラミック繊維の平均繊維径は2~5μmであることが好ましく、2~4μmがより好ましい。平均繊維径が2μm未満では、繊維が細すぎて、抄造時に耐熱性無機繊維シート基材から該生体溶解性セラミック繊維が脱落し、物理強度が不十分となる場合があると共に、人体への安全性に劣る場合がある。一方、平均繊維径が5μmを超えると、太くなり過ぎて繊維間の間隔が大きくなり、焼成後の物理強度が劣る場合がある。生体溶解性セラミック繊維の繊維長は製法上、コントロールすることが難しいが、概ね500μm前後の繊維を好適に用いることができる。

40

【0016】

また、生体溶解性セラミック繊維の多くには、製法上の問題から、繊維の先端に非繊維状物（球形に近い粒状物で通常、「ショット」と呼ばれる）を含んでいる。このショットの含有率が多いと物理強度が低下すると共に、湿式抄造時においてピンホールや粉落ちなどの問題が発生しやすく安定生産が難しい。その為、本発明の耐熱性無機繊維シート基材では生体溶解性セラミック繊維に含まれる45μm以上のショット含有率は4~20%であることが好ましく、5~18%であることがより好ましく、5~15%であることが更に好ましい。45μm以上のショット含有率を4%未満にするには、脱ショット処理を繰り返し行う必要があり、処理を繰り返し行う影響で繊維長が短くなり物理強度に劣る場合が

50

あり、コスト的にも好ましくない。一方、含有率が20%を超えると強度に寄与しない非繊維状物が増えるため物理強度に劣る場合があり、またシート基材からの粉落ちが多くなり好ましくない。ショットを除去する方法は特に限定されないが、高剪断力をかけてショットと繊維を切断する方法や、スクリーンやサイクロンなどの除去装置を用いてショットを繊維から分離するなどの方法により達成される。

**【0017】**

本発明の耐熱性無機繊維シート基材では、生体溶解性セラミック繊維の含有率は、20～80重量%であることが好ましく、30～80重量%であることがより好ましく、40～80重量%であることが更に好ましい。含有率が20重量%未満では、焼成後のシート基材の物理強度に劣る場合があり、またシート基材の密度が低下することで最終製品に微細なピンホールが生じる場合がある。一方、含有率が80重量%を超えると引裂強度が低下する場合があり、また焼成後の保液性に劣る場合がある。

10

**【0018】**

本発明におけるガラス繊維は生体溶解性セラミック繊維より、平均繊維径が太いことが重要であり、平均繊維径が太いことで無機繊維間に空隙が形成され、焼成後の吸液性が得られやすくなる。本発明におけるガラス繊維の繊維長は1～30mmが好ましく、2～15mmがより好ましく、3～10mmが更に好ましい。繊維長が1mm未満では、焼成後の物理強度が不十分となる場合がある。一方、繊維長が30mmを超えると、シート基材の地合が悪くなり、品質にバラつきが生じる場合がある。また、本発明におけるガラス繊維の平均繊維径は5～15 $\mu$ mであることが好ましく、5～11 $\mu$ mがより好ましく、5～9 $\mu$ mが更に好ましい。平均繊維径が5 $\mu$ m未満では、繊維が細すぎて十分な保液性が得られなくなる。一方、平均繊維径が15 $\mu$ mを超えると太くなりすぎて繊維間の空隙が大きくなり、焼成後の物理強度に劣り、さらに皮膚への刺激性がある等、作業性に支障を来たして利用し難くなる場合がある。

20

**【0019】**

本発明の耐熱性無機繊維シート基材では、ガラス繊維の含有率は、10～70重量%であることが好ましく、10～60重量%であることがより好ましく、10～50重量%であることが更に好ましい。含有率が10重量%未満では、シート基材の引裂強度が不十分となる場合があり、また保液性に劣る場合がある。一方、70重量%を超えると、耐熱性が悪くなる場合や、シート基材の地合が悪くなって品質にバラツキが生じたり、微細な孔によるピンホールが生じたりする場合がある。

30

**【0020】**

本発明における有機繊維としてはセルロース繊維からなるパルプ状物、合成樹脂短繊維を用いることができ、それぞれ単独もしくは両者を配合して用いることができる。セルロース繊維からなるパルプ状物と合成樹脂短繊維をそれぞれ配合して用いる場合の割合に特に制限はないが、合成樹脂短繊維の配合率が多いと保液性は高くなるが物理強度が低下し、またコストも上昇する。一方、合成樹脂短繊維の配合率が低いと物理強度は高くなるが保液性は低下する。セルロース繊維からなるパルプ状物と合成樹脂短繊維の両者を合計した有機繊維の含有率は、5～30重量%であることが好ましく、5～20重量%であることがより好ましく、5～15重量%であることが更に好ましい。含有率が5重量%未満だと、湿式抄造時のシート基材の強度が不足し製造できない場合や、焼成後におけるシート基材の空隙が少なくなり保液性に劣る場合がある。30重量%を超えると、焼成後におけるシート基材の空隙が大きくなり過ぎ、焼成後の物理強度に劣る場合がある。

40

**【0021】**

本発明に用いられるセルロース繊維からなるパルプ状物は、針葉樹晒シクラフトパルプ(NBK P)、広葉樹晒シクラフトパルプ(LBK P)、針葉樹サルファイトパルプ(NBSP)、広葉樹サルファイトパルプ(LBSP)その他いずれの種類のパルプでも何ら限定されるものではないが、湿式抄造時のシート基材の強度の点からNBKPがより好ましい。また、ろ水度(カナダ標準ろ水度)は、特に限定しないが、200～700mlCSFの範囲内であることが好ましく、300～700mlCSFの範囲内であることがより

50

好ましく、400～700 ml C S Fの範囲内であることが更に好ましい。ろ水度が、200 ml C S F未満であると、湿式抄造法によるシート基材の形成段階で目が詰まって、濾水性が悪くなり、均一な地合いが得られない場合があり、またシート基材の密度が高くなり焼成後の保液性が悪くなる場合がある。一方、700 ml C S Fより高いと、繊維の微細化具合が悪く、絡み合いが劣り、物理強度が劣り、シート基材を上手く抄造できない場合がある。

#### 【0022】

本発明に用いられる合成樹脂短繊維を構成する樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリビニルケトン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ジエン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、フラン系樹脂、尿素系樹脂、アニリン系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、アルキド樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリイミド樹脂、これらの樹脂の誘導体等が挙げられる。このうち、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂から選ばれる少なくとも1種以上の合成樹脂短繊維を使用すると、焼成後におけるシート基材により適度な空隙を形成することができ、その結果、よりバランスの良い物理強度と保液性をもたらすことができる。

#### 【0023】

本発明に用いられる合成樹脂短繊維の繊維径は、2～20 μmが好ましく、3～15 μmがより好ましく、4～12 μmがさらに好ましい。合成樹脂短繊維の繊維径が2 μm未満では、焼成後におけるシート基材の空隙が十分に確保できず、保液性が劣る場合がある。一方、20 μmを超えると、焼成後におけるシート基材の空隙が大き過ぎて、無機バインダーと生体溶解性セラミック繊維やガラス繊維との接着点が減少し、物理強度が劣る場合がある。

#### 【0024】

本発明に用いられる合成樹脂短繊維の繊維長としては、0.4～20 mmが好ましく、1～15 mmがより好ましく、1～6 mmがさらに好ましい。繊維長が0.4 mm未満の場合には、湿式抄造時のシート基材の物理強度が低くなりシート基材が破損する場合がある。一方、繊維長が20 mmを超えた場合には、繊維同士が絡まり、厚みむらや地合不良となることがある。

#### 【0025】

無機バインダーとしてはカチオン性無機バインダーとセピオライトとが必須成分である。カチオン性無機バインダーとしては硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、カチオン性コロイダルシリカ、アルミナゾルから選ばれる少なくとも1種以上を使用することが出来る。アルミナゾルの安定化剤としては塩酸、酢酸、硝酸などが挙げられるが、何れを使用しても良い。アルミナゾルの形状は羽毛状、板状構造などが挙げられるが、何れを使用しても良い。カチオン性無機バインダーは、焼成により生体溶解性セラミック繊維、ガラス繊維とセピオライトとを強く接着する作用をしているものと推定され、焼成後の湿潤引張り強さを向上させる。本発明におけるカチオン性無機バインダーの含有率としては繊維重量の合計量に対して0.1～5重量%が好ましく、0.1～3重量%がより好ましく、0.1～1重量%がさらに好ましい。カチオン性無機バインダーの含有率が0.1重量%未満の場合には、焼成後の湿潤引張り強さが劣る場合がある。一方、カチオン性無機バインダーの含有率が5重量%を超えると凝集が強くなりすぎて地合不良や、吸液性が悪化する場合がある。

#### 【0026】

本発明におけるセピオライトは、含水ケイ酸マグネシウムからなる表面に多数の活性水酸基を有する粘土性鉱物で、その形状において何ら限定されるものではなく、繊維状のほか、塊状、泥状、粉末状、いずれも用いることができる。また、母岩や間入石としてのタル

10

20

30

40

50

ク、カルサイト、ドロマイト、マグネサイト、塩基性炭酸マグネシウム、ケイ酸成分等が含まれていても良い。また、スペイン産、トルコ産、中国産など原産国による制限は特にない。

【0027】

本発明に用いられるセピオライトの含有率は、シート基材を構成する繊維（生体溶解性セラミック繊維、ガラス繊維、有機繊維）分に対して20～60重量%であることが好ましく、25～55重量%であることがより好ましく、30～50重量%であることが更に好ましい。含有率が20重量%未満では、焼成後の物理強度が不十分となる場合があり、60重量%を超えると、焼成後の吸液性が悪くなる場合や、シート基材からの粉落ちが悪くなる場合がある。

10

【0028】

本発明に用いられる無機バインダーは、カチオン性無機バインダーとセピオライトを必須成分として、その他に例えば、含水ケイ酸マグネシウムアルミニウムであるアタパルジャイト又はパリゴルスカイトといった、通常、マウンテン・コルク、マウンテン・レザー、マウンテン・ウッド等と呼ばれている粘土性鉱物やコロイダルシリカ、リチウムシリケートなどを適宜選択して使用しても良い。

【0029】

本発明の耐熱性無機繊維シート基材の坪量は、50～100g/m<sup>2</sup>が好ましく、60～90g/m<sup>2</sup>がさらに好ましい。50g/m<sup>2</sup>未満では、湿式抄造時のシート基材及び焼成後のシート基材の物理強度が劣る場合がある。一方、100g/m<sup>2</sup>を超えると、例えば、大型のハニカム状のガス吸着素子製品に仕上げた場合、製品の坪量が重くなり過ぎ、取り扱い性が劣る場合がある。

20

【0030】

本発明の耐熱性無機繊維シート基材の厚みは、120～330μmが好ましく、150～300μmが更に好ましい。80g/m<sup>2</sup>のシート基材の厚みは200μm程度である。120μm未満では、焼成後の保液性に劣る場合があり、330μmより厚いと、焼成後の物理強度が劣る場合や例えばハニカム状のガス吸着素子製品に仕上げた場合、圧力損失が大きくなる場合がある。

【0031】

本発明の耐熱性無機繊維シート基材は、500 焼成後のMD方向の湿潤引張り強さが100N/m以上且つ500 焼成後の保液量が100g/m<sup>2</sup>以上であることを特徴とする。焼成後のMD方向の湿潤引張り強さが100N/m未満の場合、焼成後に薬剤に浸漬した際に破損する場合がある。保液量が100g/m<sup>2</sup>未満の場合は、焼成後に付与する薬剤が不足して強度に劣る場合や、例えばハニカム状のガス吸着素子製品に仕上げた場合、吸着性能が劣る場合がある。

30

【0032】

本発明の耐熱性無機繊維シート基材は、円網抄紙機、長網抄紙機、短網抄紙機、傾斜型抄紙機、これらの中から同種または異種の抄紙機を組み合わせるコンビネーション抄紙機などを用いて抄造する方法によって製造することができる。原料スラリーには、必須成分の他に、本発明の所望の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種アニオン性、ノニオン性、カチオン性又は両性の歩留り向上剤、濾水剤、分散剤、紙力向上剤や粘剤を適宜選択して添加することができる。原料スラリーは、0.1～5重量%程度の固形分濃度に調整される。なお、pH調整剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等の内添助剤を目的に応じて適宜添加することも可能である。

40

【0033】

この原料スラリーをさらに所定濃度に希釈して抄造する。また、無機バインダーは、その形状に応じて凝集剤を用いて凝集体を形成しても良く、生体溶解性セラミック繊維、ガラス繊維や有機繊維と凝集体を形成しても良い。凝集剤は、高分子凝集剤、無機系凝集剤などがあるが、無機バインダーの成分や表面電荷を考慮して適宜選択することができる。凝集剤の添加量は、無機バインダーの種類や欲する凝集体の大きさによって変えることがで

50

きる。凝集体の大きさをコントロールすることによって、小さい粒状の無機バインダーでも抄造ワイヤーから抜け落ちることなく抄造が可能となる。次いで、抄造されたウェブは、余分な水分を吸引あるいはウェットプレスなどの方法で取り除いた後、乾燥させる。乾燥には、ヤンキードライヤー、シリンダードライヤー、エアドライヤー、赤外線ドライヤー、サクションドライヤー等の乾燥装置を用いることができる。

【0034】

得られた耐熱性無機繊維シート基材を焼成して使用する場合は焼成温度は400～700程度である。焼成温度が400より低いと、焼成工程での有機成分の消失が不十分となり焼成後の保液性に劣る場合があり、焼成温度が700より高いと焼成後の強度に劣る場合がある。

10

【実施例】

【0035】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「%」及び「部」は、特に断りのない限り、それぞれ「重量%」及び「重量部」を示す。実施例及び比較例に記載した物性の測定方法を以下に示した。

【0036】

1) 坪量

JIS P 8124記載の方法にて測定した。単位は $g/m^2$ である。

【0037】

2) 厚み

JIS P 8118記載の方法にて測定した。単位は $\mu m$ である。

20

【0038】

3) MD方向(紙の流れ方向)の焼成後物理強度(乾燥)

500で1時間焼成処理した後、JIS P 8113記載の方法に準拠してMD方向の引張り強さを測定した。15mm幅×250mm長さ(長さ方向がMD方向)の短冊サンプル4片をまとめて引張り強さを測定し、短冊サンプル4片まとめて測定したデータから1片当たりの値を算出した。単位はN/mである。乾燥状態の引張り強さは湿潤引張り強さに比べて強く、湿潤引張り強さの方が重要であるが、本発明においては $80g/m^2$ 品では焼成後に200N/m以上が好ましい。

30

【0039】

4) MD方向(紙の流れ方向)の焼成後物理強度(湿潤)

500で1時間焼成処理した後、JIS P 8135記載の方法に準拠してMD方向の湿潤引張り強さを測定した。15mm幅×250mm長さ(長さ方向がMD方向)の短冊サンプルを25の純水に2時間浸漬する。浸漬処理した短冊サンプル8片をまとめて湿潤引張り強さを測定し、短冊サンプル8片まとめて測定したデータから1片当たりの値を算出した。単位はN/mである。本発明においては100N/m以上が好ましい。

【0040】

5) 焼成後保液量

100mm×100mmサイズのサンプルを500で1時間焼成処理した後、乾燥重量(W1)を測定する。バットに張った25の純水に15秒間浸漬し、取り出し後、柔らかなティッシュで表面の水滴を吸い取った後、湿潤重量(W2)を測定し、W1とW2から保液量を求めた。単位は $g/m^2$ である。本発明においては $100g/m^2$ 以上が好ましい。

40

【0041】

(実施例1)

生体溶解性セラミック繊維(組成:  $SiO_2/CaO/MgO = 65/30/5$ ; 平均繊維径 $3\mu m$ ×長さ $600\mu m$ 、 $45\mu m$ 以上ショット含有率10%)、ガラス繊維として $6\mu m$ 径×6mm長のチョップドストランドガラス繊維、有機繊維として針葉樹晒しクラフトパルプ(以下NBKP、400mlCSF)、 $10\mu m$ 径×3mm長のポリビニルア

50



ルコール（以下PVA）繊維（湿熱接着性のない主体繊維）をそれぞれ80/10/5/5とする配合で水中に順次添加混合し、さらに、無機バインダーとしてポリ塩化アルミニウム（以下PAC）を繊維重量の合計量に対して0.5%添加し、セピオライト紛体（平均粒径7 $\mu$ m）を繊維重量の合計量に対して50%添加し、3%濃度の原料スラリーを調成した。この原料スラリーを用いてウェブを長網抄紙機で希釈抄造し、湿式ウェブをプレスロールで脱水した後、130 $^{\circ}$ Cで加熱乾燥処理し、実施例1の耐熱性無機シート基材を得た。

【0042】

（実施例2）

ポリ塩化アルミニウムの代わりに硫酸バンドを用いた以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、実施例2の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

10

【0043】

（実施例3）

ポリ塩化アルミニウムの代わりにカチオン性シリカゾルを用いた以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、実施例3の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0044】

（実施例4）

ポリ塩化アルミニウムの代わりにアルミナゾルを用いた以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、実施例4の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0045】

（実施例5）

ポリ塩化アルミニウムの添加量を繊維重量の合計量に対して2%とした以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、実施例5の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

20

【0046】

（実施例6）

セピオライト紛体の添加量を繊維重量の合計量に対して30%とした以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、実施例6の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0047】

（実施例7）

生体溶解性セラミック繊維、ガラス繊維、NBKP、PVA繊維をそれぞれ50/40/5/5とした以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、実施例7の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

30

【0048】

（実施例8）

生体溶解性セラミック繊維、ガラス繊維、NBKP、PVA繊維をそれぞれ20/70/5/5とした以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、実施例8の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0049】

（実施例9）

6 $\mu$ m径 $\times$ 6mm長のガラス繊維の代わりに11 $\mu$ m径 $\times$ 6mm長のガラス繊維を用いた以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、実施例9の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

40

【0050】

（比較例1）

無機バインダーとしてPACを添加しない以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、比較例1の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0051】

（比較例2）

無機バインダーとしてセピオライトを添加しない以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、比較例2の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0052】

50

(比較例3)

無機バインダーとしてPACの代わりにアニオン性シリカゾルを用いた以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、比較例3の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0053】

(比較例4)

生体溶解性セラミック繊維(組成:  $\text{SiO}_2 / \text{CaO} / \text{MgO} = 65 / 30 / 5$ ; 平均繊維径  $3 \mu\text{m}$ 、 $45 \mu\text{m}$ 以上ショット含有率10%)、ガラス繊維として $6 \mu\text{m}$ 径 $\times 6 \text{mm}$ 長のチョップドストランドガラス繊維をそれぞれ90/10とした以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、比較例4の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0054】

(比較例5)

生体溶解性セラミック繊維(組成:  $\text{SiO}_2 / \text{CaO} / \text{MgO} = 65 / 30 / 5$ ; 平均繊維径  $3 \mu\text{m}$ 、 $45 \mu\text{m}$ 以上ショット含有率10%)、有機繊維としてNBKP(400mlCSF)、 $10 \mu\text{m}$ 径 $\times 3 \text{mm}$ 長のポリビニルアルコール(以下PVA)繊維(湿熱接着性のない主体繊維)をそれぞれ90/5/5とした以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、比較例5の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0055】

(比較例6)

生体溶解性セラミック繊維(組成:  $\text{SiO}_2 / \text{CaO} / \text{MgO} = 65 / 30 / 5$ ; 平均繊維径  $3 \mu\text{m}$ 、 $45 \mu\text{m}$ 以上ショット含有率10%)、ガラス繊維として $6 \mu\text{m}$ 径 $\times 6 \text{mm}$ 長のチョップドストランドガラス繊維、有機繊維としてNBKP(400mlCSF)をそれぞれ30/30/40とした以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、比較例6の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0056】

(比較例7)

生体溶解性セラミック繊維の $45 \mu\text{m}$ 以上ショット含有率を30%とした以外は実施例1と同じ方法で抄造を行い、比較例7の耐熱性無機繊維シート基材を得た。

【0057】

上記の実施例1~9、比較例1~7で得られた耐熱性無機繊維シート基材について、上述した評価試験により評価した結果を表1に示す。

【0058】

10

20

30

【表 1】

	坪量 g/m <sup>2</sup>	厚み μm	焼成後物理強度 (乾燥)N/m	焼成後物理強度 (湿潤)N/m	焼成後保液量 g/m <sup>2</sup>
実施例1	82	196	223	150	160
実施例2	81	197	232	153	159
実施例3	77	191	240	157	169
実施例4	80	192	238	155	167
実施例5	79	190	259	280	175
実施例6	80	195	212	136	184
実施例7	80	210	228	216	190
実施例8	80	197	240	203	229
実施例9	81	197	212	120	176
比較例1	79	196	218	20	158
比較例2	81	193	57	5	測定不可
比較例3	80	191	225	86	166
比較例4	78	238	204	129	63
比較例5	81	193	242	154	89
比較例6	82	187	47	4	測定不可
比較例7	80	252	169	78	232

10

20

## 【0059】

表1より、実施例1～9に示す通り、本発明の耐熱性無機繊維シート基材は、焼成後の湿潤引張り強さや保液性に優れていることがわかる。一方、比較例1～2に示したように、カチオン性無機バインダーとセピオライトとを併用しない場合、焼成後の物理強度が劣ることがわかる。また、比較例3に示したように、アニオン性シリカゾルとセピオライトとの併用では焼成後の湿潤引張り強さが充分でないことがわかる。尚、表1のデータは80g/m<sup>2</sup>品のデータであるが、坪量を変えた場合の値は概ね坪量に比例する。つまり例えば50g/m<sup>2</sup>にした場合の値は表1のデータを坪量換算して見ればよく(概ね50/80掛け)、500g/m<sup>2</sup>にしても500 焼成後のMD方向の湿潤引張り強さが100N/m以上、500 焼成後の保液量が100g/m<sup>2</sup>以上となる配合設定の指針とすることができる。実施例3、5、7、8の配合設定では80g/m<sup>2</sup>品の坪量から坪量を50g/m<sup>2</sup>に下げても、500 焼成後のMD方向の湿潤引張り強さが100N/m以上、500 焼成後の保液量が100g/m<sup>2</sup>以上とすることが判る。同様にして、表1の比較例1～7のデータを見ると、比較例1～7の配合設定では80g/m<sup>2</sup>品の坪量から坪量を90g/m<sup>2</sup>に上げてても、500 焼成後のMD方向の湿潤引張り強さ100N/m以上、500 焼成後の保液量100g/m<sup>2</sup>以上を満足しないことが判る。

30

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0060】

本発明の活用例としては、耐熱触媒担持材、断熱材、耐熱濾過材、耐熱絶縁材、耐熱シール材、耐熱パッキン材、耐熱緩衝材、耐熱クッション材用基材が挙げられ、特に八ニカム状のガス吸着素子用基材が好適である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-013773(JP,A)  
特開2003-105662(JP,A)  
国際公開第2009/141880(WO,A1)  
特表2010-538205(JP,A)  
特表2013-514495(JP,A)  
国際公開第2012/021817(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21B 1/00 - 1/38  
D21C 1/00 - 11/14  
D21D 1/00 - 99/00  
D21F 1/00 - 13/12  
D21G 1/00 - 9/00  
D21H11/00 - 27/42  
D21J 1/00 - 7/00  
B01D39/00 - 41/04  
F01N 3/00 - 3/38  
F01N 9/00  
B01D53/86 - 53/96