(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118488871 A
(43)申请公布日 2024.08.13

(21)申请号 202280086524.X
(22)申请日 2022.10.26
(30)优先权数据
2022-007435 2022.01.20 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/039923 2022.10.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/139869 JA 2023.07.27
(71)申请人 住友电工超效能高分子股份有限公司
地址 日本大阪府
申请人 住友电气工业株式会社
(72)发明人 片山宽一 福永笃史 桥本隆昌 千野佳奈子 辻胁宽之
(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413
专利代理师 袁波 刘继富
(51)Int.Cl.
B01D 71/36(2006.01)
B01D 69/00(2006.01)
B01D 69/10(2006.01)
B01D 69/12(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)

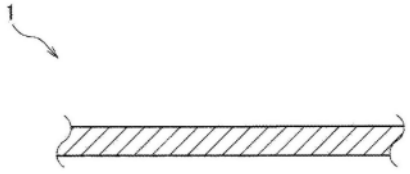
权利要求书1页 说明书17页 附图6页

(54)发明名称

多孔膜和多孔膜层叠体

(57)摘要

本发明的多孔膜是以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜,平均流量孔径E为75nm以下,最大孔径G与上述平均流量孔径E的孔径差G-E为20nm以下。



CN 118488871 A

1.一种多孔膜,其以聚四氟乙烯为主成分,平均流量孔径E为75nm以下,最大孔径G与所述平均流量孔径E的孔径差G-E为20nm以下。

2.根据权利要求1所述的多孔膜,其中,所述最大孔径G与所述平均流量孔径E的所述孔径差为15nm以下。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的多孔膜,其中,所述最大孔径G与所述平均流量孔径E的孔径差相对于所述平均流量孔径E的比例{(G-E)/E}×100为35%以下。

4.一种多孔膜层叠体,其具有一层或多层权利要求1~权利要求3中任一项所述的多孔膜,

所述多孔膜层叠体的平均流量孔径K为75nm以下,

所述多孔膜层叠体的最大孔径J与所述平均流量孔径K的孔径差J-K为20nm以下。

5.根据权利要求4所述的多孔膜层叠体,其中,所述最大孔径J与所述平均流量孔径K的所述孔径差相对于所述平均流量孔径K的比例{(J-K)/K}×100为35%以下。

6.根据权利要求4或权利要求5所述的多孔膜层叠体,其中,所述多孔膜层叠体具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔的支承膜,

所述支承膜层叠于所述多孔膜的一面或两面。

7.根据权利要求6所述的多孔膜层叠体,其中,所述支承膜的平均流量孔径为200nm以下。

8.根据权利要求6或权利要求7所述的多孔膜层叠体,其中,所述多孔膜层叠体具有多层所述多孔膜和多层所述支承膜,

所述多孔膜和所述支承膜交替层叠,且在两端部层叠有所述支承膜。

9.根据权利要求4~权利要求8中任一项所述的多孔膜层叠体,其中,所述平均流量孔径K为60nm以下。

多孔膜和多孔膜层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔膜和多孔膜层叠体。本申请要求2022年1月20日提交的日本专利申请特愿2022-007435号的优先权。该日本专利申请所记载的全部记载内容通过引用而并入到本说明书中。

背景技术

[0002] 使用聚四氟乙烯的多孔膜具有聚四氟乙烯的高耐热性、化学稳定性、耐候性、不燃性、高强度、非黏着性、低摩擦系数等特性、以及多孔所带来的挠性、分散介质透过性、颗粒俘获性、低介电常数等特性。因此,以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜多用作半导体相关领域、液晶相关领域以及食品医疗相关领域的分散介质和气体的精密过滤器。在现有技术中,作为过滤器,近年来提出了一种多孔膜层叠体,其使用能够俘获粒径小于0.1μm的微粒的以PTFE为主成分的多孔膜(参考日本特开2010-94579号公报)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2010-94579号公报。

发明内容

[0006] 本发明的一个方面的多孔膜以聚四氟乙烯为主成分,平均流量孔径E为75nm以下,最大孔径G与上述平均流量孔径E的孔径差(G-E)为20nm以下。

附图说明

[0007] 图1是示出本发明的一个实施方式的多孔膜的示意性局部剖视图。

[0008] 图2是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的一个例子的示意性局部剖视图。

[0009] 图3是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的另一个例子的示意性局部剖视图。

[0010] 图4是使用扫描电子显微镜拍摄的试验No.1的多孔膜层叠体的剖面的图像。

[0011] 图5是使用扫描电子显微镜拍摄的试验No.2的多孔膜层叠体的剖面的图像。

[0012] 图6是使用扫描电子显微镜拍摄的试验No.3的多孔膜层叠体的剖面的图像。

[0013] 图7是使用扫描电子显微镜拍摄的试验No.4的多孔膜层叠体的剖面的图像。

[0014] 图8是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的另一个例子的示意性局部剖视图。

[0015] 图9是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的另一个例子的示意性局部剖视图。

[0016] 图10是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的另一个例子的示意性局部剖视图。

[0017] 图11是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的另一个例子的示意性局部剖视图。

[0018] 图12是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的另一个例子的示意性局部剖视图。

[0019] 图13是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的另一个例子的示意性局部剖视图。

[0020] 图14是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的另一个例子的示意性局部剖视图。

[0021] 图15是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的另一个例子的示意性局部剖视图。

[0022] 图16是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的另一个例子的示意性局部剖视图。

具体实施方式

[0023] [本发明要解决的问题]

[0024] 在上述的领域中,由于进一步的技术革新、要求的不断提高,需要更高性能的精密过滤器。具体而言,在半导体领域、液晶领域中,集成度逐年提高,光致抗蚀剂被微细化至0.5μm以下的区域。因此,需要能够可靠地俘获这样的微细颗粒的精密过滤器。这些精密过滤器主要作为洁净室的外部空气处理用过滤器、药液的过滤器等使用,其性能也影响产品的成品率。此外,在食品医疗相关领域中,由于近年来安全意识的提高,强烈要求对微小异物的除去性。

[0025] 本发明是基于这样的情况而完成的,其目的在于提供一种微粒俘获性能优异的多孔膜。

[0026] [发明效果]

[0027] 根据本发明,能够提供微粒俘获性能优异的多孔膜。

[0028] [本发明的实施方式的说明]

[0029] 首先,列举本发明的实施方式进行说明。

[0030] (1)本发明的一个方面的多孔膜是以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜,上述多孔膜的平均流量孔径E为75nm以下,上述多孔膜的最大孔径G与上述平均流量孔径E的孔径差G-E为20nm以下。

[0031] 该多孔膜以聚四氟乙烯(以下也称为PTFE)为主成分,聚四氟乙烯彼此的间隙是孔径。通过该多孔膜的平均流量孔径的上限为75nm,微粒容易与上述纤维碰撞,因此该多孔膜的微粒俘获性能优异。此外,通过该多孔膜的最大孔径G与平均流量孔径E的差G-E(以下也称为孔径差)为20nm以下,孔径的偏差小,过滤处理的精度变得良好。上述“主成分”是指以质量换算计含量最大的成分,是指例如含量为90质量%以上、优选为95质量%以上的成分。

[0032] (2)在上述(1)中,该多孔膜优选上述最大孔径G与上述平均流量孔径E的上述孔径差为15nm以下。通过该多孔膜的最大孔径G与平均流量孔径E的孔径差为15nm以下,能够进一步减小孔径的偏差,提高过滤处理的精度。

[0033] (3)在上述(1)或(2)中,该多孔膜优选上述最大孔径G与上述平均流量孔径E的孔

径差相对于上述平均流量孔径E的比例{(G-E)/E}×100(以下也称为孔径比)为35%以下。通过该多孔膜的孔径比为35%以下,能够进一步减小孔径的偏差,提高过滤处理的精度。

[0034] 如后所述,“平均流量孔径”、“孔径差(G-E)”以及“孔径比{(G-E)/E}×100”能够按照ASTM F316-03、JIS-K3832(1990),使用表面张力为15.9mN/m的1,1,2,3,3,3氧化丙烯六氢氟酸作为试剂,由通过细孔直径分布测量装置(例如PMI公司制Perm Porometer“CFP-1500A”)测定的孔径分布计算。

[0035] (4)本发明的另一个方面的多孔膜层叠体优选具有一层或多层上述的(1)~(3)所述的该多孔膜,上述多孔膜层叠体的平均流量孔径K为75nm以下,上述多孔膜层叠体的最大孔径J与上述平均流量孔径K的孔径差J-K为20nm以下。该多孔膜层叠体具有该多孔膜,因此微粒俘获性能优异,适合作为精密过滤器。通过该多孔膜层叠体的平均流量孔径的上限为75nm,微粒容易与上述纤维碰撞,因此该多孔膜层叠体的微粒俘获性能优异。此外,通过该多孔膜层叠体的平均流量孔径K为75nm以下、最大孔径J与平均流量孔径K的孔径差J-K为20nm以下,从而孔径的偏差小,过滤处理的精度变得良好。

[0036] (5)在上述(4)中,该多孔膜层叠体优选上述最大孔径J与上述平均流量孔径K的上述孔径差相对于上述平均流量孔径K的比例{(J-K)/K}×100为35%以下。通过该多孔膜层叠体的孔径比为35%以下,能够减小孔径的偏差,进一步提高该多孔膜层叠体的过滤处理的精度。

[0037] (6)在上述(4)或(5)中,该多孔膜层叠体优选具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔的支承膜,上述支承膜层叠于上述多孔膜的一面或两面。通过该多孔膜层叠体具有一层或多层多孔的支承膜、上述支承膜层叠于上述多孔膜的一面或两面,该支承膜作为多孔膜的保护材料发挥功能,因此能够提高该多孔膜层叠体的俘获性能,并且能够提高多孔膜层叠体的机械强度和寿命。此外,通过上述支承膜以聚四氟乙烯为主成分,能够提高耐热性、化学稳定性等。

[0038] (7)在上述(6)中,优选上述支承膜的平均流量孔径为200nm以下。通过上述支承膜的平均流量孔径为200nm以下,能够进一步提高该多孔膜层叠体的微粒俘获性能。

[0039] (8)在上述(6)或(7)中,该多孔膜层叠体优选具有多层上述多孔膜和多层上述支承膜,上述多孔膜和上述支承膜交替层叠,且在两端部层叠有上述支承膜。通过在该多孔膜层叠体中,该多孔膜和上述支承膜交替层叠,且在两端部层叠有上述支承膜,从而能够进一步提高多孔膜层叠体的俘获性能、机械强度和寿命。

[0040] (9)在上述(4)~(8)的任一项中,优选该多孔膜层叠体的上述平均流量孔径K为60nm以下。通过该多孔膜层叠体的平均流量孔径为60nm以下,能够进一步提高该多孔膜层叠体的微粒俘获性能。

[0041] [本发明的实施方式的详细内容]

[0042] 以下,一边参照附图一边对本发明的优选的实施方式进行说明。

[0043] <多孔膜>

[0044] 图1是示出本发明的一个实施方式的多孔膜的示意性局部剖视图。多孔膜1由以聚四氟乙烯为主成分的双轴拉伸多孔膜构成。该双轴拉伸多孔膜该双轴拉伸多孔膜是将以PTFE为主成分的片的表面沿正交的两个方向拉伸而多孔化的膜。多孔膜1在防止微细的杂质透过的同时使过滤液在厚度方向透过。

[0045] 作为上述PTFE粉末,优选高分子量的粉末。通过使用高分子量的PTFE粉末,能够在防止拉伸时空孔过大、片开裂的同时促进纤维状骨架的生长。此外,能够减少片内的结节,形成致密地形成有微小的空孔的多孔膜。

[0046] 作为上述PTFE粉末,优选高分子量的粉末。通过使用高分子量的PTFE粉末,能够在防止拉伸时空孔过大、膜开裂的同时促进纤维状骨架的生长。此外,能够减少膜内的结节,形成致密地形成有微小的空孔的多孔膜。

[0047] 作为形成多孔膜1的PTFE粉末的数均分子量的下限,优选为1200万,更优选为2000万。另一方面,作为形成多孔膜1的PTFE粉末的数均分子量的上限,优选为5000万,更优选为4000万。在形成多孔膜1的PTFE粉末的数均分子量小于上述下限的情况下,多孔膜1的孔径变大,过滤处理的精度有可能降低。另一方面,在形成多孔膜1的PTFE粉末的数均分子量大于上述上限的情况下,膜的形成可能会变得困难。需要说明的是,“数均分子量”由成型品的比重求出,但PTFE的分子量根据测定方法不同而偏差大,难以准确测定,因此根据测定方法的不同,有时也不在上述范围内。

[0048] 作为多孔膜1的平均厚度的下限,优选为2μm,更优选为5μm。另一方面,作为多孔膜1的平均厚度的上限,优选为50μm,更优选为40μm。当上述平均厚度不满足上述下限时,多孔膜1的强度有可能会变得不充分。另一方面,当上述平均厚度大于上述上限时,多孔膜1不必要地变厚,在使过滤液透过时的压强损失有可能会变大。通过多孔膜1的平均厚度在上述范围,能够兼顾多孔膜1的强度和过滤处理效率。“平均厚度”是指任意十处的厚度的平均值,使用标准型数字厚度计测定。

[0049] 作为多孔膜1的平均流量孔径E的上限,优选为75nm以下,更优选为70.0nm以下。通过多孔膜1的平均流量孔径E的上限为75nm以下,多孔膜1的微粒俘获性能优异。另一方面,作为多孔膜1的平均流量孔径的下限,优选为25.0nm以上,更优选为35.0nm以上。在多孔膜1的平均流量孔径E小于上述下限的情况下,多孔膜1的压强损失有可能会增大。多孔膜1的平均流量孔径E能够通过选择例如作为原料的PTFE的分子量、原料的利用差示扫描量热仪(DSC)的热分析中的第一次运行(1st.Run)的熔化曲线的在300℃以上且360℃以下的范围具有的峰的起始温度(Onset Temperature)与终止温度(Endset temperature)的差、拉伸倍率等来调节。多孔膜1的平均流量孔径E优选为25.0nm以上且75nm以下,更优选为35.0nm以上且70.0nm以下。

[0050] 作为多孔膜1的最大孔径G与平均流量孔径E的孔径差G-E的上限,为20nm以下,可以为15nm以下。通过多孔膜1的孔径差为20nm以下,层叠体的孔径的偏差小,能够提高过滤处理的精度。多孔膜1的孔径比能够通过选择例如作为原料的PTFE的分子量、原料的利用差示扫描量热仪(DSC)的热分析中的第一次运行的熔化曲线的在300℃以上且360℃以下的范围具有的峰的起始温度与终止温度的差、拉伸速度等来调节。

[0051] 作为多孔膜1的最大孔径G与平均流量孔径E的差相对于平均流量孔径E的比例{(G-E)/E}×100(孔径比)的上限,可以为35%以下,也可以为20%以下。通过多孔膜1的孔径比为35%以下,能够进一步减小孔径的偏差,提高过滤处理的精度。作为该孔径比的下限,能够为10%以上、15%以上。作为该孔径比,能够为10%以上且35%以下、10%以上且20%以下。多孔膜1的孔径比能够通过选择例如作为原料的PTFE的分子量、原料的利用差示扫描量热仪(DSC)的热分析中的第一次运行的熔化曲线的在300℃以上且360℃以下的范围

具有的峰的起始温度与终止温度的差、拉伸速度等来调节。

[0052] 作为多孔膜1的葛尔莱秒数的上限,优选为100秒,更优选为80秒。当葛尔莱秒数大于上述上限时,多孔膜1的过滤效率有可能降低。另一方面,作为葛尔莱秒数的下限,优选为1秒,更优选为3秒。在葛尔莱秒数小于上述下限的情况下,多孔膜1的孔径变得过大,微粒俘获性能有可能降低。“葛尔莱秒数”是指按照JIS-P8117(2009)测定的、100cm^{3}的空气以1.22kPa的平均压强差通过6.42cm^{2}的试样的时间。

[0053] 作为多孔膜1的孔隙率的上限,优选为90%,更优选为85%。另一方面,作为多孔膜1的孔隙率的下限,优选为40%,更优选为50%。在多孔膜1的孔隙率大于90%的情况下,多孔膜1的微粒俘获性能有可能会变得不充分。另一方面,在多孔膜1的孔隙率小于40%的情况下,多孔膜1的压强损失有可能会增加。需要说明的是,“孔隙率”是指空孔的总体积相对于对象物的体积的比例,能够通过按照ASTM-D-792测定对象物的密度来求出。

[0054] 多孔膜1除了含有PTFE以外,也可以在不损害本发明的期望的效果的范围内含有其它氟树脂、添加剂。

[0055] [多孔膜的制造方法]

[0056] 对于该多孔膜的制造方法的一个实施方式进行说明。该多孔膜的制造方法包括:将PTFE的粉末与液态润滑剂的混炼物成型的工序、以及将成型体拉伸的工序。

[0057] (成型工序)

[0058] 在成型工序中,将通过乳液聚合等制造的PTFE的粉末与液态润滑剂的混炼物挤出成型,制作片状的成型体。原料的PTFE的颗粒是指由PTFE的微细颗粒构成的粉体。作为PTFE的粉末,能够举出例如作为由PTFE的微细颗粒构成的粉体的通过乳液聚合而制造的PTFE细粉末、通过悬浮聚合而制造的PTFE模塑粉。

[0059] 作为上述液态润滑剂,能够使用以往在挤出法中使用的各种润滑剂。作为该液态润滑剂,可举出例如:溶剂石脑油、白油等石油系溶剂,十一烷等烃油,甲苯、二甲苯等芳香族烃类,醇类,酮类,酯类,硅油,氟氯烃油,在这些溶剂中溶解了聚异丁烯、聚异戊二烯等聚合物的溶液,包含表面活性剂的水或水溶液等,这些能够单独使用或混合使用两种以上。但是,从混合的均匀性的观点出发,优选使用单一成分的液态润滑剂。

[0060] 作为上述液态润滑剂相对于100质量份的PTFE粉末的混合量的下限,优选为10质量份,更优选为16质量份。另一方面,作为液态润滑剂的混合量的上限,优选为40质量份,更优选为25质量份。在液态润滑剂的混合量小于上述下限的情况下,挤出有可能会变得困难。另一方面,在液态润滑剂的混合量大于上述上限的情况下,后述的压缩成型有可能会变得困难。

[0061] 在多孔膜的形成材料中,除了液态润滑剂以外,根据目的,也可以包含其它添加剂。作为其它添加剂,能够举出例如:用于着色的颜料,用于改善耐磨损性、防止低温流动、易于生成孔隙等的炭黑、石墨、二氧化硅粉、玻璃粉、玻璃纤维、硅酸盐类、碳酸盐类等无机填充剂,金属粉,金属氧化物粉,金属硫化物粉等。此外,为了有助于多孔结构的生成,可以以粉末或溶液的状态配合通过加热、萃取、溶解等可除去或分解的物质,例如氯化铵、氯化钠、除了PTFE以外的塑料、橡胶等。

[0062] 在本工序中,首先,将上述PTFE粉末和液态润滑剂混合,然后利用压缩成型机压缩成型为作为一次成型体的块体。接下来,将该块体在室温(例如25℃)以上且50℃以下以例

如10mm/分钟以上且30mm/分钟以下的速度挤出成型为片状。进而,将该片状体用压延辊等进行压延,由此得到平均厚度为250μm以上且350μm以下的PTFE片。

[0063] 在该多孔膜中,液态润滑剂的渗透性优异,制造时的挤出压强降低。

[0064] 该PTFE片所包含的液态润滑剂可以在片的拉伸后除去,优选在拉伸前除去。液态润滑剂的除去能够通过加热、萃取、溶解等进行。在进行加热的情况下,能够通过用例如130℃以上且220℃以下的热辊将PTFE片进行辊压来除去液态润滑剂。在使用硅油、氟氯烃油等沸点较高的物质作为液态润滑剂的情况下,优选通过萃取来除去。

[0065] (拉伸工序)

[0066] 在本工序中,将作为成型体的上述PTFE片双轴拉伸。通过本工序,形成孔隙,能够得到多孔膜。在本工序中,通过沿纵向(流动方向)和与纵向正交的横向(宽度方向)依次拉伸PTFE片,得到双轴拉伸多孔膜。

[0067] 为了使多孔结构变得致密,PTFE片的拉伸优选在高温进行。作为拉伸时的温度的下限,优选为60℃,更优选为120℃。另一方面,作为拉伸时的温度的上限,优选为300℃,更优选为280℃。在拉伸时的温度低于上述下限的情况下,孔径有可能会变得过大。另一方面,在拉伸时的温度高于上述上限的情况下,孔径有可能会变得过小。

[0068] 进而,双轴拉伸多孔膜优选在拉伸后进行热定形。通过进行热定形,能够防止双轴拉伸多孔膜的主动收缩,更可靠地维持多孔结构。作为热定形的具体方法,能够使用例如将双轴拉伸多孔膜的两端固定,在200℃以上且500℃以下的温度保持0.1分钟以上且20分钟以下的方法。另外,在以多段进行拉伸的情况下,优选在各段后进行热定形。

[0069] 制造的多孔膜的构成如上所述,因此省略重复的说明。

[0070] 根据该多孔膜,微粒俘获性能优异,因此能够优选用作要求高过滤处理的精度的过滤器等。

[0071] ＜多孔膜层叠体＞

[0072] 该多孔膜层叠体具有一层或多层上述的该多孔膜。该多孔膜层叠体具有该多孔膜,因此微粒俘获性能优异,适合作为精密过滤器。

[0073] 作为该多孔膜层叠体的平均流量孔径K的上限,优选为75nm以下,更优选为60nm以下,进一步优选为55nm以下。通过该多孔膜层叠体的平均流量孔径K的上限为75nm以下,能够进一步提高该多孔膜层叠体的微粒俘获性能。另一方面,作为该多孔膜层叠体的平均流量孔径K的下限,优选为25nm以上,更优选为30nm以上。在该多孔膜层叠体的平均流量孔径K小于上述下限的情况下,该多孔膜层叠体的压强损失有可能会增加。该多孔膜层叠体的平均流量孔径K优选为25nm以上且75nm以下,更优选为25nm以上且60nm以下,进一步优选为30nm以上且55nm以下。

[0074] 作为该多孔膜层叠体的最大孔径J与平均流量孔径K的孔径差J-K的上限,优选为20nm以下,更优选为18nm以下。通过该多孔膜层叠体的最大孔径J与平均流量孔径K的差J-K为20nm以下,能够进一步提高该多孔膜层叠体的微粒俘获性能。作为该孔径差J-K的下限,能够为17nm以上、15nm以上。该孔径差J-K能够为17nm以上且20nm以下、15nm以上且18nm以下。

[0075] 作为该多孔膜层叠体的上述最大孔径J与平均流量孔径K的差相对于上述平均流量孔径K的比例{(J-K)/K}×100(孔径比)的上限,优选为35%以下,更优选为33%以下。通

过该多孔膜层叠体的孔径比为35％以下，能够减小孔径的偏差，进一步提高该多孔膜层叠体的过滤处理的精度。作为该孔径比的下限，能够为20％以上、23％以上。该孔径比能够为20％以上且35％以下、23％以上且33％以下。

[0076] 作为该多孔膜层叠体的葛尔莱秒数的上限，优选为75秒，更优选为70秒，进一步优选为65秒。另一方面，作为该多孔膜层叠体的葛尔莱秒数的下限，优选为(1)秒。在多孔膜层叠体的葛尔莱秒数大于75秒的情况下，该多孔膜层叠体的过滤成本有可能无法充分降低。另一方面，在该多孔膜层叠体的葛尔莱秒数小于上述下限的情况下，该多孔膜层叠体的孔径变得过大，微粒俘获性能有可能降低。

[0077] 该多孔膜层叠体优选具有一层或多层多孔的支承膜，上述支承膜层叠于上述多孔膜的一面或两面。通过上述支承膜层叠于上述多孔膜的一面或两面，该支承膜作为多孔膜的保护材料发挥功能，因此能够提高该多孔膜层叠体的俘获性能，并且能够提高多孔膜层叠体的机械强度和寿命。上述支承膜优选以聚四氟乙烯为主成分。通过上述支承膜以聚四氟乙烯为主成分，能够提高耐热性、化学稳定性等。

[0078] 作为该支承膜的平均流量孔径的上限，优选为200nm以下，更优选为180nm以下。在上述支承膜的平均流量孔径大于3000nm的情况下，支承膜2的强度有可能会变得不充分。另一方面，作为该支承膜的平均流量孔径的下限，优选为80nm以上，更优选为100nm以上。在该支承膜的平均流量孔径小于上述下限的情况下，该多孔膜层叠体的压强损失有可能会增大。该支承膜的平均流量孔径优选为80nm以上且200nm以下，更优选为100nm以上且180nm以下。

[0079] 作为支承膜的平均厚度的上限，优选为20μm，更优选为15μm。另一方面，作为支承膜的平均厚度的下限，优选为2μm，更优选为5μm。在支承膜的平均厚度大于上述上限的情况下，该多孔膜层叠体的压强损失有可能会增大。另一方面，在支承膜2的平均厚度小于上述下限的情况下，该多孔膜层叠体的强度有可能会变得不充分。

[0080] 图2是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的示意性局部剖视图。图2所示的多孔膜层叠体10具有多孔膜1、以及层叠于上述多孔膜1的一面的多孔的支承膜2。“多孔膜层叠体10具有多孔膜1、以及层叠于上述多孔膜1的一面的多孔的支承膜2”也能够说成“多孔膜层叠体10由第一多孔膜1和第一支承膜2构成，上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第一支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，在该第一支承膜2的一个主面上配置该第一多孔膜1”。在该多孔膜层叠体10中，具有层叠于上述多孔膜1的一面的多孔的支承膜2，多孔膜1被支承膜2支承，因此能够提高机械强度，且能够抑制过滤堵塞。

[0081] 该多孔膜层叠体可以为三层结构，可以具有例如配设在最外层的一对的支承膜、以及配设在该一对的支承膜之间的一层的多孔膜的合计三层。此外，该多孔膜层叠体也可以为四层以上的结构。

[0082] 该多孔膜层叠体优选具有多层上述多孔膜和多层上述支承膜，上述多孔膜和上述支承膜交替层叠，上述支承膜层叠于两端部。通过在该多孔膜层叠体中，该多孔膜和上述支承膜交替层叠，上述支承膜层叠于两端部，能够进一步提高多孔膜层叠体的俘获性能、机械强度和寿命。

[0083] 在该多孔膜层叠体具有例如五层结构的情况下，优选具有多层上述多孔膜和多层上述支承膜，上述多孔膜和上述支承膜交替层叠，且在两端部层叠有上述支承膜。图3是示

出本发明的另一个实施方式的多孔膜层叠体的示意性局部剖视图。图3所示的多孔膜层叠体20具有如下的五层结构:在最外层的一对的支承膜2之间层叠两层多孔膜1、进而在该一对的多孔膜1之间层叠支承膜2。另外,“多孔膜层叠体20具有如下的五层结构:在最外层的一对的支承膜2之间层叠两层多孔膜1、进而在该一对的多孔膜1之间层叠支承膜2”也能够说成“多孔膜层叠体20由第一多孔膜1、第二多孔膜1、第一支承膜2、第二支承膜2和第三支承膜2构成,上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成,上述第二多孔膜1由上述多孔膜1构成,上述第一支承膜2以聚四氟乙烯为主成分,上述第二支承膜2以聚四氟乙烯为主成分,上述第三支承膜2以聚四氟乙烯为主成分,在该第一支承膜2的一个主面上依次配置该第一多孔膜1、该第二支承膜2、该第二多孔膜1和该第三支承膜2”。通过像这样,多孔膜1和支承膜2交替层叠,且在两端部层叠有支承膜2,能够进一步提高多孔膜层叠体20的俘获性能、机械强度和寿命。另外,在此,该第一多孔膜1和该第二多孔膜1可以是相同的构成,也可以是不同的构成。此外,该第一支承膜2、该第二支承膜2和该第三支承膜2分别可以是相同的构成,也可以是不同的构成。

[0084] 例如,如图8所示,上述多孔膜层叠体10能够由第一多孔膜1和第二多孔膜1构成,上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成,上述第二多孔膜1由上述多孔膜1构成,在该第一多孔膜1的一个主面上配置该第二多孔膜1。由此,能够提高该多孔膜层叠体10的机械强度,且提高微粒俘获性能(纤维的颗粒俘获概率)。另外,在此,该第一多孔膜1和该第二多孔膜1可以是相同的构成,也可以是不同的构成。

[0085] 此外,例如如图9所示,上述多孔膜层叠体20能够由第一多孔膜1、第一支承膜2和第二支承膜2构成,上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成,上述第一支承膜2以聚四氟乙烯为主成分,上述第二支承膜2以聚四氟乙烯为主成分,在该第一支承膜2的一个主面上依次配置该第一多孔膜1和该第二支承膜2。由此,能够提高该多孔膜层叠体20的机械强度,且抑制过滤堵塞,且抑制由外伤引起的颗粒俘获性能的降低。另外,在此,该第一支承膜2和该第二支承膜2可以是相同的构成,也可以是不同的构成。

[0086] 此外,例如如图10所示,上述多孔膜层叠体20能够由第一多孔膜1、第二多孔膜1和第一支承膜2构成,上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成,上述第二多孔膜1由上述多孔膜1构成,上述第一支承膜2以聚四氟乙烯为主成分,在该第一支承膜2的一个主面上依次配置该第一多孔膜1和该第二多孔膜1。由此,能够提高该多孔膜层叠体20的机械强度,且抑制过滤堵塞,且提高微粒俘获性能(纤维的颗粒俘获概率)。另外,在此,该第一多孔膜1和该第二多孔膜1可以是相同的构成,也可以是不同的构成。

[0087] 此外,例如如图11所示,上述多孔膜层叠体20能够由第一多孔膜1、第二多孔膜1、第一支承膜2和第二支承膜2构成,上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成,上述第二多孔膜1由上述多孔膜1构成,上述第一支承膜2以聚四氟乙烯为主成分,上述第二支承膜2以聚四氟乙烯为主成分,在该第一支承膜2的一个主面上依次配置该第一多孔膜1、该第二多孔膜1和该第二支承膜2。由此,能够提高该多孔膜层叠体20的机械强度,且抑制过滤堵塞,且提高微粒俘获性能(纤维的颗粒俘获概率),且抑制由外伤引起的颗粒俘获性能的降低。另外,在此,该第一多孔膜1和该第二多孔膜1可以是相同的构成,也可以是不同的构成。此外,该第一支承膜2和该第二支承膜2可以是相同的构成,也可以是不同的构成。

[0088] 此外,例如如图12所示,上述多孔膜层叠体20能够由第一多孔膜1、第二多孔膜1、

第三多孔膜1和第一支承膜2构成，上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第二多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第三多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第一支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，在该第一支承膜2的一个主面上依次配置该第一多孔膜1、该第二多孔膜1和该第三多孔膜1。由此，能够提高该多孔膜层叠体20的机械强度，且抑制过滤堵塞，且提高微粒俘获性能(纤维的颗粒俘获概率)。另外，在此，该第一多孔膜1、该第二多孔膜1和该第三多孔膜1分别可以是相同的构成，也可以是不同的构成。

[0089] 此外，例如如图13所示，上述多孔膜层叠体20能够由第一多孔膜1、第二多孔膜1、第三多孔膜1、第一支承膜2和第二支承膜2构成，上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第二多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第三多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第一支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，上述第二支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，在该第一支承膜2的一个主面上依次配置该第一多孔膜1、该第二多孔膜1、该第三多孔膜1和该第二支承膜2。由此，能够提高该多孔膜层叠体20的机械强度，且抑制过滤堵塞，且提高微粒俘获性能(纤维的颗粒俘获概率)，且抑制由外伤引起的颗粒俘获性能的降低。另外，在此，该第一多孔膜1、该第二多孔膜1和该第三多孔膜1分别可以是相同的构成，也可以是不同的构成。此外，该第一支承膜2和该第二支承膜2可以是相同的构成，也可以是不同的构成。

[0090] 此外，例如如图14所示，上述多孔膜层叠体20能够由第一多孔膜1、第一支承膜2、第二支承膜2、第三支承膜2和第四支承膜2构成，上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第一支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，上述第二支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，上述第三支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，上述第四支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，在该第一支承膜2的一个主面上依次配置该第二支承膜2、该第一多孔膜1、该第三支承膜2和该第四支承膜2。由此，能够提高该多孔膜层叠体20的机械强度，且抑制过滤堵塞，且抑制由外伤引起的颗粒俘获性能的降低。另外，在此，该第一支承膜2、该第二支承膜2、该第三支承膜2和该第四支承膜2分别可以是相同的构成，也可以是不同的构成。

[0091] 此外，例如如图15所示，上述多孔膜层叠体20能够由第一多孔膜1、第二多孔膜1、第三多孔膜1、第一支承膜2、第二支承膜2、第三支承膜2和第四支承膜2构成，上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第二多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第三多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第一支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，上述第二支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，上述第三支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，上述第四支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，在该第一支承膜2的一个主面上依次配置该第一多孔膜1、该第二支承膜2、该第二多孔膜1、该第三支承膜2、该第三多孔膜1和该第四支承膜2。由此，能够提高该多孔膜层叠体20的机械强度，且抑制过滤堵塞，且抑制由外伤引起的颗粒俘获性能的降低。另外，在此，该第一多孔膜1、该第二多孔膜1和该第三多孔膜1分别可以是相同的构成，也可以是不同的构成。此外，该第一支承膜2、该第二支承膜2、该第三支承膜2和该第四支承膜2分别可以是相同的构成，也可以是不同的构成。

[0092] 此外，例如如图16所示，上述多孔膜层叠体20能够由第一多孔膜1、第二多孔膜1、第三多孔膜1、第四多孔膜1、第五多孔膜1、第一支承膜2和第二支承膜2构成，上述第一多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第二多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第三多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第四多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第五多孔膜1由上述多孔膜1构成，上述第一支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，上述第二支承膜2以聚四氟乙烯为主成分，在该

第一支承膜2的一个主面上依次配置该第一多孔膜1、该第二多孔膜1、该第三多孔膜1、该第四多孔膜1、该第五多孔膜1和该第二支承膜2。由此,能够提高该多孔膜层叠体20的机械强度,且抑制过滤堵塞,且提高微粒俘获性能(纤维的颗粒俘获概率),且抑制由外伤引起的颗粒俘获性能的降低。另外,在此,该第一多孔膜1、该第二多孔膜1、该第三多孔膜1、该第四多孔膜1和该第五多孔膜1分别可以是相同的构成,也可以是不同的构成。此外,该第一支承膜2和该第二支承膜2可以是相同的构成,也可以是不同的构成。

[0093] [多孔膜层叠体的制造方法]

[0094] 对于该多孔膜层叠体具有例如该多孔膜和支承膜的情况的该多孔膜层叠体的制造方法的一个实施方式进行说明。该多孔膜层叠体的制造方法包括层叠多孔膜的工序。

[0095] (层叠工序)

[0096] 在本工序中,将该多孔膜层叠于例如支承膜的一面,将它们加热,由此形成多孔膜层叠体。

[0097] 作为将该多孔膜层叠于上述支承膜的方法,能够举出例如通过加热进行熔接的方法、使用黏合剂或黏着剂进行黏合的方法等。

[0098] 作为通过加热进行熔接的方法,具体而言,首先,将该多孔膜层叠于例如支承膜的一面,通过加热该层叠体使各层在边界热熔接而一体化,得到多孔膜层叠体。作为该加热温度的下限,优选为PTFE的玻璃化转变温度即327℃,更优选为360℃。另一方面,作为加热温度的上限,优选为400℃。在加热温度小于327℃的情况下,各层的热熔接有可能会变得不充分。另一方面,在加热温度大于400℃的情况下,各层有可能会变形。此外,作为上述加热时间,优选为0.5分钟以上且3分钟以下。

[0099] 作为在使用黏合剂或黏着剂进行黏合的方法中的黏合剂、黏着剂,从耐热性、耐化学品性等观点出发,优选具有可溶于溶剂性或热塑性的氟树脂或氟橡胶。

[0100] (亲水化处理)

[0101] 可以对如上所述进行而得到的多孔膜层叠体进行亲水化处理。该亲水化处理是对多孔膜层叠体含浸亲水性材料并进行交联的处理。作为该亲水性材料,能够举出聚乙烯醇(PVA)、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)、丙烯酸酯树脂等。在这些之中,优选容易吸附在PTFE的纤维表面、能均匀地进行含浸的PVA。

[0102] 具体而言,上述亲水化处理能够按照例如以下的步骤进行。首先,将多孔膜层叠体在异丙醇(IPA)中浸渍0.25分钟以上且2分钟以下,然后,在浓度为0.5质量%以上且0.8质量%以下的PVA水溶液中浸渍5分钟以上且10分钟以下。然后,将多孔膜层叠体在纯水中浸渍2分钟以上且5分钟以下后,通过添加交联剂或照射电子束进行交联。在该交联后,用纯水水洗多孔膜层叠体,在常温(25℃)以上且80℃以下进行干燥,由此能够将多孔膜层叠体的表面亲水化。另外,作为上述交联剂,可使用形成例如戊二醛交联、对苯二甲醛交联等的交联剂。此外,作为上述电子束,能够使用例如6Mrad的电子束。

[0103] 根据该多孔膜层叠体,通过具有一层或多层该多孔膜,微粒俘获性能优异。因此,适合作为在半导体相关领域、液晶相关领域以及食品医疗相关领域中的清洗、剥离、药液供给等用途中使用的分散介质和气体的精密过滤器。

[0104] [其它实施方式]

[0105] 应当认为,本次所公开的实施方式在各方面都是示例,而不是限制性的。本发明的

范围由权利要求书所表示,而不限定于上述实施方式的构成,旨在包括与权利要求书等同的含义和范围内的所有变更。

[0106] [附记1]

[0107] 一种多孔膜,其是以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜,

[0108] 上述多孔膜的平均流量孔径E为75nm以下,

[0109] 上述多孔膜的最大孔径G与上述平均流量孔径E的孔径差G-E为20nm以下。

[0110] [附记2]

[0111] 根据附记1所述的多孔膜,其中,上述最大孔径G与上述平均流量孔径E的上述孔径差为15nm以下。

[0112] [附记3]

[0113] 根据附记1或附记2所述的多孔膜,其中,上述最大孔径G与上述平均流量孔径E的孔径差相对于上述平均流量孔径E的比例{(G-E)/E}×100为35%以下。

[0114] [附记4]

[0115] 一种多孔膜层叠体,其具有一层或多层附记1~附记3中任一项所述的多孔膜,

[0116] 上述多孔膜层叠体的平均流量孔径K为75nm以下,

[0117] 上述多孔膜层叠体的最大孔径J与上述平均流量孔径K的孔径差J-K为20nm以下。

[0118] [附记5]

[0119] 根据附记4所述的多孔膜层叠体,其中,上述最大孔径J与上述平均流量孔径K的上述孔径差相对于上述平均流量孔径K的比例{(J-K)/K}×100为35%以下。

[0120] [附记6]

[0121] 根据附记4或附记5所述的多孔膜层叠体,其中,上述多孔膜层叠体具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔的支承膜,

[0122] 上述支承膜层叠于上述多孔膜的一面或两面。

[0123] [附记7]

[0124] 根据附记6所述的多孔膜层叠体,其中,上述支承膜的平均流量孔径为200nm以下。

[0125] [附记8]

[0126] 根据附记6或附记7所述的多孔膜层叠体,其中,上述多孔膜层叠体具有多层上述多孔膜和多层上述支承膜,

[0127] 上述多孔膜和上述支承膜交替层叠,且在两端部层叠有上述支承膜。

[0128] [附记9]

[0129] 根据附记4~附记8中任一项所述的多孔膜层叠体,其中,上述平均流量孔径K为60nm以下。

[0130] [附记10]

[0131] 一种多孔膜层叠体,其由第一多孔膜和第二多孔膜构成,上述第一多孔膜由附记1~附记3中任一项所述的多孔膜构成,上述第二多孔膜由附记1~附记3中任一项所述的多孔膜构成,

[0132] 在上述第一多孔膜的一个主面上配置上述第二多孔膜。

[0133] [附记11]

[0134] 一种多孔膜层叠体,其由第一多孔膜、第一支承膜和第二支承膜构成,上述第一多

孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第一支承膜以聚四氟乙烯为主成分，上述第二支承膜以聚四氟乙烯为主成分，

[0135] 在上述第一支承膜的一个主面上依次配置上述第一多孔膜和上述第二支承膜。

[0136] [附记12]

[0137] 一种多孔膜层叠体，其由第一多孔膜、第二多孔膜和第一支承膜构成，上述第一多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第二多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第一支承膜以聚四氟乙烯为主成分，

[0138] 在上述第一支承膜的一个主面上依次配置上述第一多孔膜和上述第二多孔膜。

[0139] [附记13]

[0140] 一种多孔膜层叠体，其由第一多孔膜、第二多孔膜、第一支承膜和第二支承膜构成，上述第一多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第二多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第一支承膜以聚四氟乙烯为主成分，上述第二支承膜以聚四氟乙烯为主成分，

[0141] 在上述第一支承膜的一个主面上依次配置上述第一多孔膜、上述第二多孔膜和上述第二支承膜。

[0142] [附记14]

[0143] 一种多孔膜层叠体，其由第一多孔膜、第二多孔膜、第三多孔膜和第一支承膜构成，上述第一多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第二多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第三多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第一支承膜以聚四氟乙烯为主成分，

[0144] 在上述第一支承膜的一个主面上依次配置上述第一多孔膜、上述第二多孔膜和上述第三多孔膜。

[0145] [附记15]

[0146] 一种多孔膜层叠体，其由第一多孔膜、第二多孔膜、第一支承膜、第二支承膜和第三支承膜构成，上述第一多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第二多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第一支承膜以聚四氟乙烯为主成分，上述第二支承膜以聚四氟乙烯为主成分，上述第三支承膜以聚四氟乙烯为主成分，

[0147] 在上述第一支承膜的一个主面上依次配置上述第一多孔膜、上述第二支承膜、上述第二多孔膜和上述第三支承膜。

[0148] [附记16]

[0149] 一种多孔膜层叠体，其由第一多孔膜、第二多孔膜、第三多孔膜、第一支承膜和第二支承膜构成，上述第一多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第二多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第三多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成，上述第一支承膜以聚四氟乙烯为主成分，上述第二支承膜以聚四氟乙烯为主成分，

[0150] 在上述第一支承膜的一个主面上依次配置上述第一多孔膜、上述第二多孔膜、上述第三多孔膜和上述第二支承膜。

[0151] [附记17]

[0152] 一种多孔膜层叠体，其由第一多孔膜、第一支承膜、第二支承膜、第三支承膜和第

四支承膜构成,上述第一多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成,上述第一支承膜以聚四氟乙烯为主成分,上述第二支承膜以聚四氟乙烯为主成分,上述第三支承膜以聚四氟乙烯为主成分,上述第四支承膜以聚四氟乙烯为主成分,

[0153] 在上述第一支承膜的一个主面上依次配置上述第二支承膜、上述第一多孔膜、上述第三支承膜和上述第四支承膜。

[0154] [附记18]

[0155] 一种多孔膜层叠体,其由第一多孔膜、第二多孔膜、第三多孔膜、第一支承膜、第二支承膜、第三支承膜和第四支承膜构成,上述第一多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成,上述第二多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成,上述第三多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成,上述第一支承膜以聚四氟乙烯为主成分,上述第二支承膜以聚四氟乙烯为主成分,上述第三支承膜以聚四氟乙烯为主成分,上述第四支承膜以聚四氟乙烯为主成分,

[0156] 在上述第一支承膜的一个主面上依次配置上述第一多孔膜、上述第二支承膜、上述第二多孔膜、上述第三支承膜、上述第三多孔膜和上述第四支承膜。

[0157] [附记19]

[0158] 一种多孔膜层叠体,其由第一多孔膜、第二多孔膜、第三多孔膜、第四多孔膜、第五多孔膜、第一支承膜和第二支承膜构成,上述第一多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成,上述第二多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成,上述第三多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成,上述第四多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成,上述第五多孔膜由附记1～附记3中任一项所述的多孔膜构成,上述第一支承膜以聚四氟乙烯为主成分,上述第二支承膜以聚四氟乙烯为主成分,

[0159] 在上述第一支承膜的一个主面上依次配置上述第一多孔膜、上述第二多孔膜、上述第三多孔膜、上述第四多孔膜、上述第五多孔膜、上述第二支承膜。

[0160] 实施例

[0161] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0162] ＜多孔膜层叠体＞

[0163] [试验No.1和试验No.2]

[0164] (成型工序)

[0165] 使用表1所示的PTFE细粉末A(第二熔化热15.8J/g、分子量约2800万)作为原料粉末。这里使用的PTFE细粉末A是将由乳液聚合四氟乙烯而生成的PTFE颗粒(一次颗粒)构成的物质(乳液聚合品)干燥、造粒而成的粉体。PTFE细粉末A的比重和利用差示扫描量热仪(株式会社岛津制作所制“DSC-60A”)得到的差示扫描量热分析结果示于表1。需要说明的是,利用差示扫描量热仪的差示扫描量热分析通过上述的方法进行。

[0166] 相对于100质量份的PTFE细粉末,以18质量份的比例混炼作为液态润滑剂的溶剂石脑油(出光石油株式会社制“Supasol FP-25”、沸点:50℃～180℃)。接下来,将上述混炼物放入到成型机进行压缩成型,得到块状成型物。接下来,将该块状成型物连续地挤出成型为片状后,通过压延辊,进而为了除去液态润滑剂而通过加热辊(130℃～220℃),卷绕在辊上,形成平均厚度320μm的PTFE片。接下来,在辊温度250℃～280℃沿纵向(流动方向)进行4倍拉伸。接着,用夹具夹住纵向拉伸后的膜的宽度方向的两端,在150℃的气氛下沿与流动

方向垂直的方向即横向进行25倍拉伸。在该状态下在285℃保持0.25～1分钟,进行热定形。通过该拉伸,得到厚度7μm的试验No.1和试验No.2的多孔膜。

[0167] 使像这样拉伸的片通过360℃的加热炉,烧结1.5分钟,得到试验No.1和试验No.2的多孔膜。

[0168] 接下来,使用PTFE细粉末(第二熔化热26.0J/g、分子量约500万)作为原料粉末,按照如下的步骤制作PTFE片,制成支承膜。接下来,相对于100质量份的PTFE细粉末,以23质量份的比例混炼作为液态润滑剂的溶剂石脑油(出光石油株式会社制"Supasol FP-25")。接下来,将上述混炼物放入到成型机进行压缩成型,得到块状成型物。接下来,将该块状成型物连续地挤出成型为片状后,通过压延辊,进而为了除去液态润滑剂而通过加热辊(130℃～220℃),卷绕在辊上,形成平均厚度320μm的PTFE片。接下来,在辊温度250℃～280℃沿纵向(流动方向)进行3.5倍拉伸。接着,用夹具夹住纵向拉伸后的膜的宽度方向的两端,在150℃的气氛下沿与流动方向垂直的方向即横向进行23倍拉伸。在该状态下在285℃保持0.25～1分钟,进行热定形。使像这样拉伸的片通过360℃的加热炉,烧结1.5分钟。由此,得到平均厚度为8μm、最大孔径为235nm、平均流量孔径为194nm、孔径比为21.1％、葛尔莱秒数为13秒的支承膜。

[0169] 接下来,制作具有五层结构的试验No.1和试验No.2的多孔膜层叠体,上述五层结构具有图3所示的两层支承膜、配设在该一对的支承膜之间的两层多孔膜、层叠于该一对多孔膜之间的一层支承膜。在将试验No.1和试验No.2的多孔膜层叠于上述支承膜的工序中,分别层叠试验No.1和试验No.2试验的多孔膜与支承膜,在370℃加热100秒,使各层的边界热熔接而一体化。试验No.1的多孔膜层叠体的平均厚度为34μm。试验No.2的多孔膜层叠体的平均厚度为36μm。

[0170] [试验No.3]

[0171] 使用具有表1所示的比重和差示扫描量热分析结果的PTFE细粉末B(第二熔化热17.0J/g、分子量约2300万)作为原料粉末,相对于100质量份的PTFE细粉末,以16质量份的比例混炼作为液态润滑剂的溶剂石脑油,以及,使纵向拉伸为6倍的拉伸倍率、横向拉伸为25倍的拉伸倍率,除此以外,通过与No.1的多孔膜层叠体同样的工序得到平均厚度为45μm的试验No.3的多孔膜层叠体。

[0172] [试验No.4]

[0173] 使用具有表1所示的比重和差示扫描量热分析结果的PTFE细粉末C(第二熔化热16.8J/g、分子量约2200万)作为原料粉末,相对于100质量份的PTFE细粉末,以16质量份的比例混炼作为液态润滑剂的溶剂石脑油,以及,使纵向拉伸为4倍的拉伸倍率、横向拉伸为21倍的拉伸倍率,除此以外,通过与No.1的多孔膜层叠体同样的工序得到平均厚度为31μm的试验No.4的多孔膜层叠体。

[0174] ＜评价＞

[0175] [原料的利用差示扫描量热仪的热分析]

[0176] 差示扫描量热分析使用差示扫描量热仪,通过以下所示的方法进行测定。将试样以10℃/分钟的速度从室温加热至380℃(模式1(第一次运行(1st.Run)))、然后以-1℃/分钟的速度从380℃冷却至100℃(模式2)、然后以10℃/分钟的速度从100℃加热至380℃(模式3(第二次运行(2nd.Run)))。将以模式1的熔化曲线的在300℃以上且360℃以下的范围具

有的峰的终止温度为起点、对48℃的区间进行积分而求得的吸热量作为第一熔化热。此外，与第一熔化热同样，将以模式3的熔化曲线的在300℃以上且360℃以下的范围具有的峰的终止温度为起点、对48℃的区间进行积分而求得的吸热量作为第二熔化热。

[0177] [孔径差和孔径比]

[0178] 试验No.1～试验No.4的多孔膜和多孔膜层叠体的孔径比按照以下的步骤计算。首先，对于试验No.1～试验No.4的多孔膜和多孔膜层叠体，按照ASTM F316-03、JIS-K3832(1990)，使用表面张力为15.9mN/m的1,1,2,3,3,3氧化丙烯六氢氟酸(PMI公司制“GALWICK”)作为试剂，通过细孔径分布测定器(PMI公司制Perm Porometer“CFP-1500A”)测定孔径分布。然后，由孔径分布求出最大孔径[nm]和平均流量孔径[nm]，由下式算出孔径差和孔径比。孔径比越大，意味着多孔膜的孔径的偏差越大。

[0179] 多孔膜的孔径差[nm]＝最大孔径G-平均流量孔径E

[0180] 多孔膜层叠体的孔径差[nm]＝最大孔径J-平均流量孔径K

[0181] 多孔膜的孔径比[%]＝{(G-E)/E}×100

[0182] 多孔膜层叠体的孔径比[%]＝{(J-K)/K}×100

[0183] [葛尔莱秒数]

[0184] 试验No.1～试验No.4的多孔膜和多孔膜层叠体的葛尔莱秒数[秒]通过上述方法测定。

[0185] [聚苯乙烯颗粒俘获率]

[0186] 试验No.1～试验No.4的多孔膜层叠体的聚苯乙烯颗粒俘获率[%]如下测定：使含有浓度12ppb的Thermo Fisher Scientific制聚苯乙烯颗粒G40(标称直径0.04μm)的0.1%辛苯聚醇(陶氏化学公司制“Triton X-100”)的水溶液通过，收集通过500ml后的滤液，由此进行测定。然后，根据用分光荧光光度计(株式会社岛津制作所制“分光荧光光度计RF-6000”)测定的聚苯乙烯颗粒的滤液的荧光光度，计算滤液中的聚苯乙烯颗粒的浓度。接下来，由下式计算颗粒保持率。

[0187] 颗粒保持率[%]＝{([供给液中的聚苯乙烯颗粒的浓度]-[滤液中的聚苯乙烯颗粒的浓度])/[供给液中的聚苯乙烯颗粒的浓度]}×100

[0188] 将试验No.1～试验No.4的多孔膜和多孔膜层叠体的平均流量孔径、孔径比、葛尔莱秒数、以及多孔膜层叠体的聚苯乙烯颗粒俘获率的评价结果示于表1。此外，图4示出使用扫描电子显微镜拍摄的试验No.1的多孔膜的表面图像，图5示出使用扫描电子显微镜拍摄的试验No.2的多孔膜的表面图像，图6示出使用扫描电子显微镜拍摄的试验No.3的多孔膜的表面图像。图7示出使用扫描电子显微镜拍摄的试验No.4的多孔膜的表面图像。

[0189] [表1]

[0190]

试验No.	原料PTFE粉末								多孔膜												支承膜	多孔膜层叠体（两层多孔膜和三层支承膜）										
	原料种类	比重	原料的热分析(DSC)						孔径分布													孔径分布										
			第一次运行(300-360℃)				第二次运行(300-360℃)		最大孔径			平均流量孔径		孔径差		孔径比		平均厚度	葛尔莱秒数		平均厚度	最大孔径		平均流量孔径		孔径差		孔径比		平均厚度	葛尔莱秒数	聚苯乙烯颗粒俘获率
			峰	起始温度的差		第一熔化热	峰	起始温度的差	G			E		G-E		[(G-E)/E]×100						J		K		J-K		[(J-K)/K]×100				
				[℃]		[J/g]		[℃]	[nm]			[nm]		[nm]		[%]		[μm]	[秒]		[μm]	[nm]		[nm]		[nm]		[%]		[μm]	[秒]	[%]
1	PTFE细粉末A	2.14		10.1		63.3		13.0	85.9			69.0		17.0		24.6		7	10		8	70.9		54.2		16.7		30.8		34	61	34
2	PTFE细粉末A	2.14		10.1		63.3		13.0	82.7			68.2		14.5		21.3		7	13		8	70.2		53.0		17.2		32.5		39	89	36
3	PTFE细粉末B	2.16		8.5		65.7		8.3	125.1			106.2		18.9		17.7		5	20		8	95.5		76.1		19.4		25.5		31	38	19
4	PTFE细粉末C	2.14		20.3		56.9		9.3	111.3			75.1		36.2		48.2		7	8		8	80.5		56.1		24.4		43.5		45	55	29

[0191] 如表1所示,具有平均流量孔径E为75nm以下、最大孔径G与平均流量孔径E的差(孔径差G-E)为20nm以下的多孔膜的试验No.1和试验No.2的多孔膜层叠体与具有平均流量孔径E大于75nm的多孔膜的试验No.3的多孔膜层叠体、以及具有孔径差G-E大于20nm的多孔膜的试验No.4的多孔膜层叠体相比,聚苯乙烯颗粒俘获率优异。此外,如图4～图6所示,试验No.1和试验No.2的多孔膜与试验No.3和试验No.4的多孔膜相比,剖面视图中的纤维彼此的

间隙小,间隙的大小的偏差小。认为这是由于试验No.1和试验No.2的多孔膜的孔径差G-E比试验No.3和试验No.4的多孔膜窄。

[0192] 由以上结果示出,具有该多孔膜的该多孔膜层叠体的微粒俘获性能优异。因此,该多孔膜层叠体能够优选用作要求高精度的过滤处理性能的过滤器等。

[0193] 附图标记说明

[0194] 1:多孔膜;2:支承膜;10、20:多孔膜层叠体。

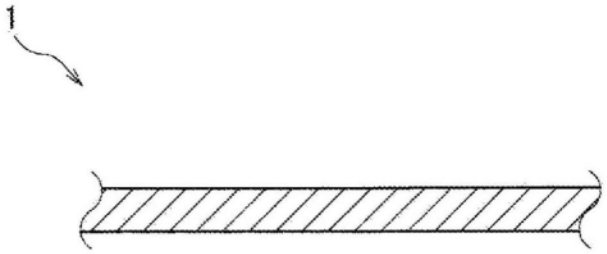


图1

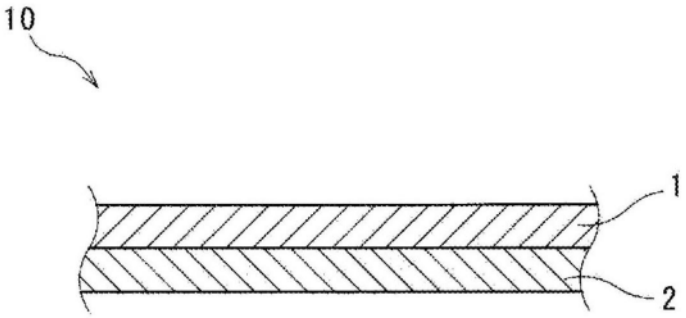


图2

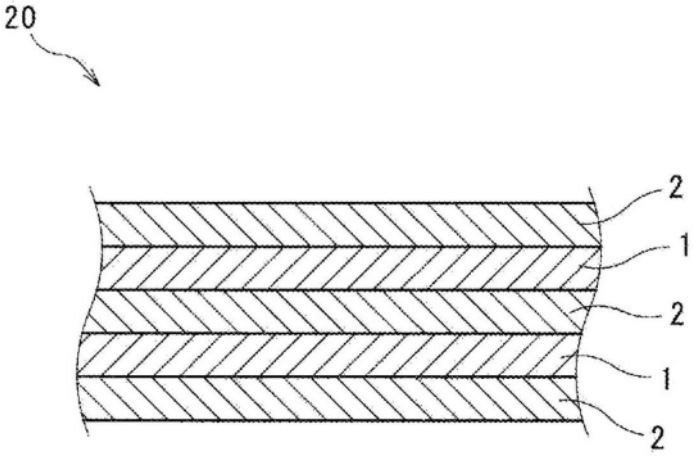


图3

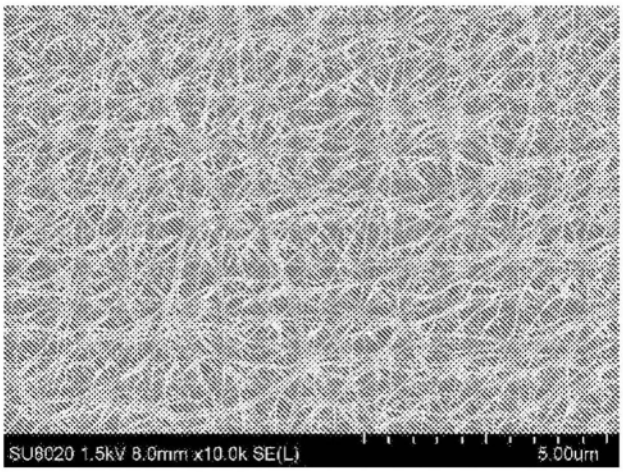

SU8020 1.5kV 8.0mm x10.0k SE(L)
5.00um

图4

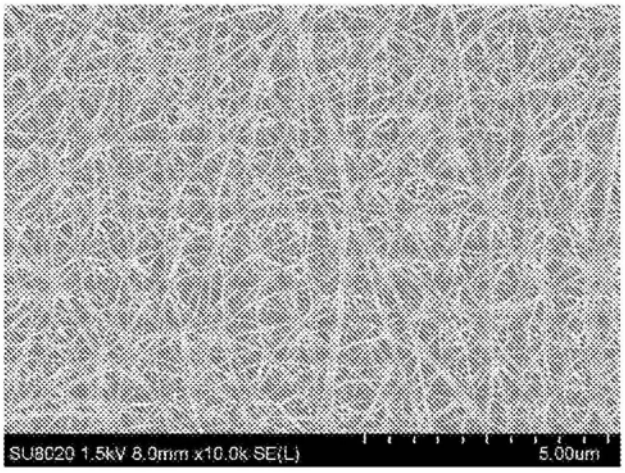

SU8020 1.5kV 8.0mm x10.0k SE(L)
5.00um

图5

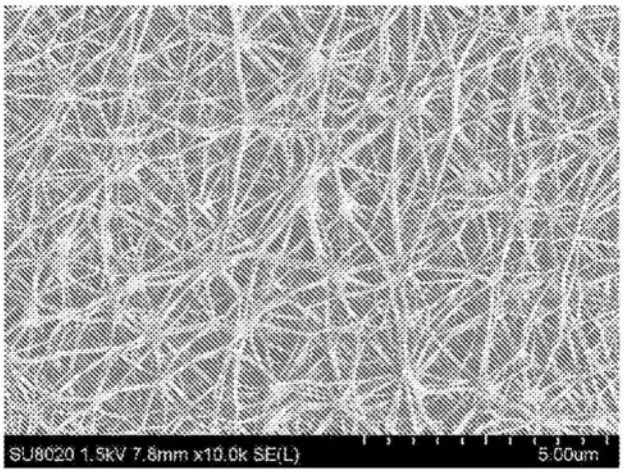

SU8020 1.5kV 7.8mm x10.0k SE(L)
5.00um

图6

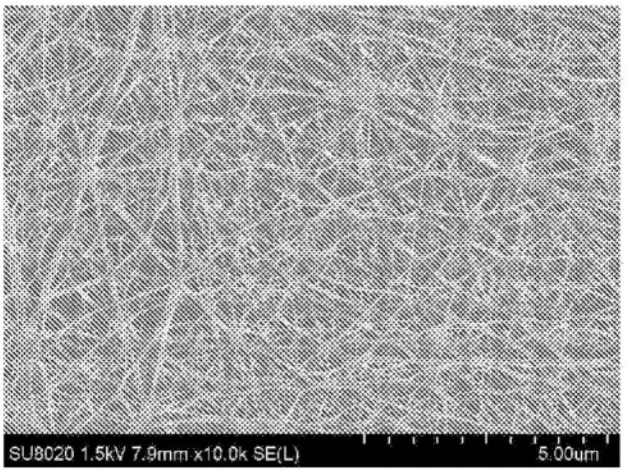


图7

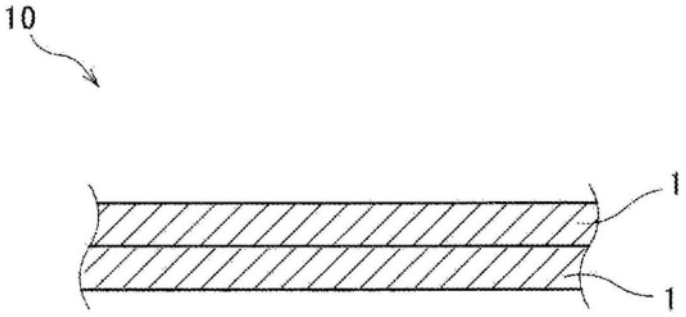


图8

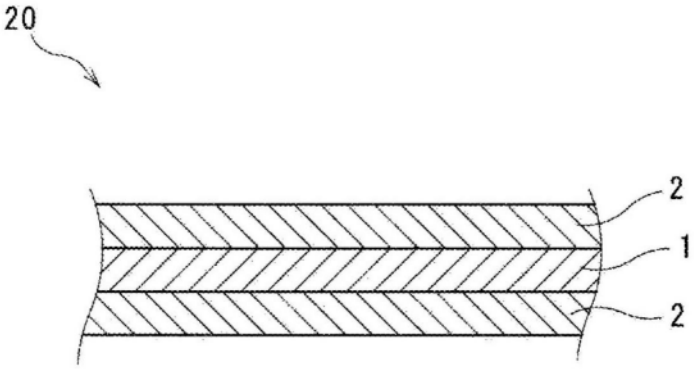


图9

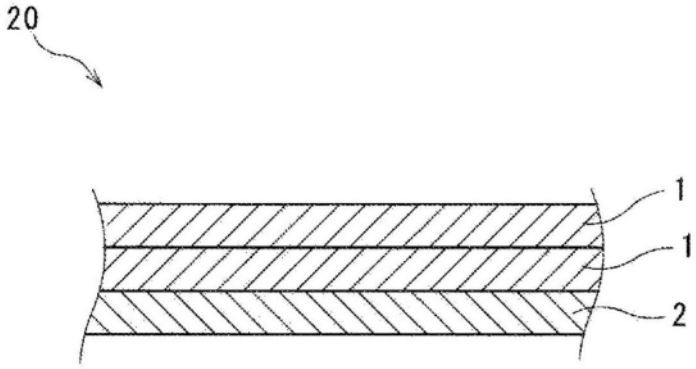


图10

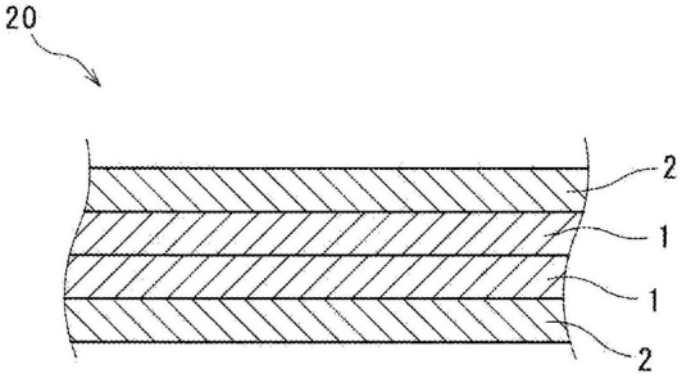


图11

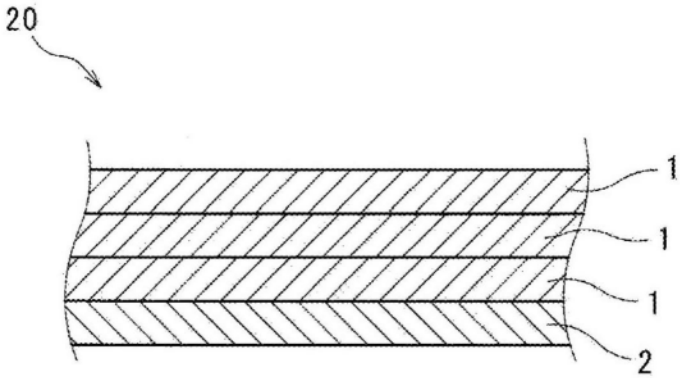


图12

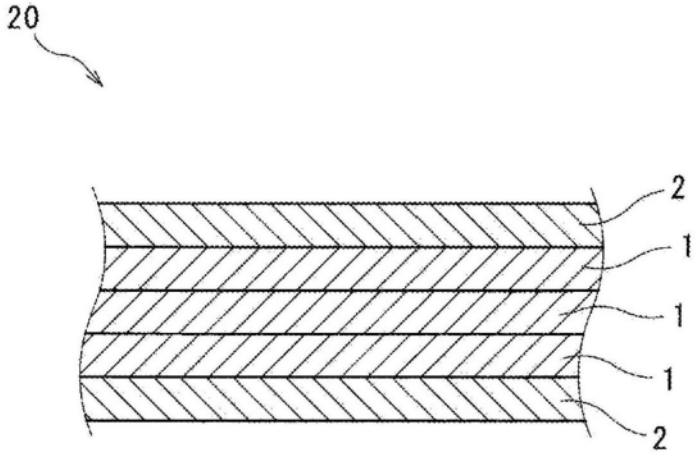


图13

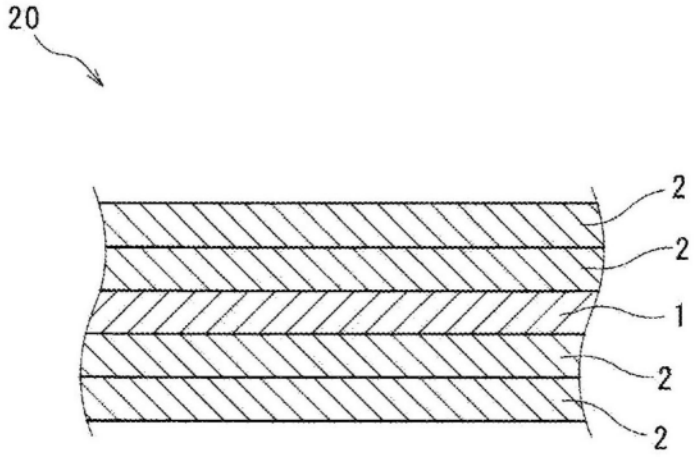


图14

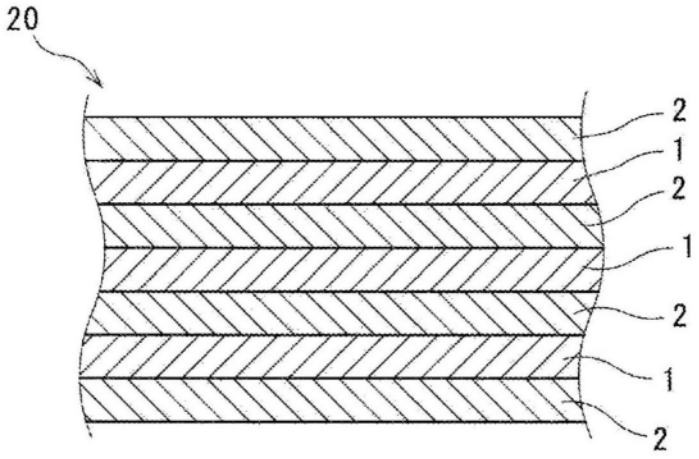


图15

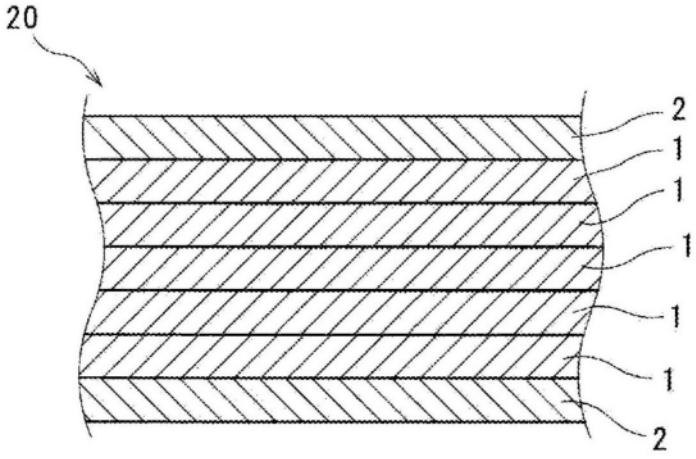


图16