



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448564 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200780018176. 8

(22) 申请日 2007. 05. 18

(30) 优先权数据

140278/2006 2006. 05. 19 JP

206103/2006 2006. 07. 28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 11. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/060236 2007. 05. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02007/135994 JA 2007. 11. 29

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 冈田英孝 川原耕平 田口敏树

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张楠 陈建全

(51) Int. Cl.

B01D 71/36 (2006. 01)

C08J 9/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 62254806 A, 1987. 11. 06, 全文.

JP 2001157827 A, 2001. 06. 12, 全文.

JP 04265133 A, 1992. 09. 21, 全文.

JP 63248405 A, 1988. 10. 14, 全文.

审查员 王东升

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

结晶性聚合物微孔膜及其制造方法以及过滤用过滤器

(57) 摘要

本发明提供一种可以在长时间内有效地俘获微粒的膜。本发明的聚四氟乙烯微孔膜的特征在于,膜的表面的平均孔径大于背面的平均孔径,并且平均孔径从表面向背面连续地变化。

1. 一种结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,膜的表面的平均孔径大于背面的平均孔径,并且平均孔径从表面向背面连续地变化。
2. 根据权利要求1所述的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,膜的表面的 dD/dt 为负,其中, D 表示平均孔径, t 表示自表面的厚度方向的距离。
3. 根据权利要求2所述的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,与膜的表面的 dD/dt 相比,膜的背面的 dD/dt 更大。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,所述结晶性聚合物为聚烯烃。
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,所述结晶性聚合物为聚四氟乙烯。
6. 一种过滤用过滤器,其使用了权利要求1~5中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜。
7. 一种过滤用过滤器,其是通过将权利要求1~5中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜加工成形为褶皱状而成的。
8. 根据权利要求6或7所述的过滤用过滤器,其特征在于,将孔径尺寸大的表面侧用于过滤器的过滤面。

结晶性聚合物微孔膜及其制造方法以及过滤用过滤器

技术领域

[0001] 本发明涉及在液体的精密过滤中使用的微孔膜及其制造方法。更具体地说,本发明涉及过滤效率优良的微孔膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 微孔膜自古众所周知(例如参照非专利文献 1),其被广泛地用于过滤用过滤器等中。在微孔膜中,有以纤维素酯作为原料而制造的膜(例如参照专利文献 1~7)、以脂肪族聚酰胺作为原料而制造的膜(例如参照专利文献 8~14)、以多氟烃作为原料而制造的膜(例如参照专利文献 15~18)、以聚丙烯作为原料的膜(例如参照专利文献 19)等。这些微孔膜被用于电子工业用清洗水、医药用水、医药制造工序用水、食品水等的过滤、杀菌中,近年来,其用途和使用量不断扩大,尤其是从粒子俘获的方面考虑,可靠性高的微孔膜受到关注。其中,从耐化学药品性的观点考虑,利用结晶性聚合物的该微孔膜优良,特别是以聚四氟乙烯作为原料的膜由于耐热性及耐化学药品性优良,因此其需求的增长特别明显。

[0003] 一般来说,微孔膜的每单位面积的可以过滤量较少(即过滤寿命短)。因此,在工业方面使用时,为了增大膜面积不得不将很多过滤单元并列地使用,因而从过滤工序的成本降低的观点考虑,需要提高过滤寿命。基于此种观点,以往作为对于由堵塞等造成的流量降低来说有效的膜,开发出孔径从过滤液的入口侧向出口侧慢慢地变小的非对称膜(参照专利文献 20 及 21)。另外,提出过:由具有小孔径的过滤层、孔径大于过滤层的支持层构成的聚四氟乙烯多层多孔膜(参照专利文献 22);在聚四氟乙烯薄片上涂布聚四氟乙烯乳化分散液并经拉伸而得到的膜(参照专利文献 23)。

[0004] 专利文献 1:美国专利第 1,421,341 号说明书

[0005] 专利文献 2:美国专利第 3,133,132 号说明书

[0006] 专利文献 3:美国专利第 2,944,017 号说明书

[0007] 专利文献 4:日本特公昭 43—15698 号公报

[0008] 专利文献 5:日本特公昭 45—3313 号公报

[0009] 专利文献 6:日本特公昭 48—39586 号公报

[0010] 专利文献 7:日本特公昭 48—40050 号公报

[0011] 专利文献 8:美国专利第 2,783,894 号说明书

[0012] 专利文献 9:美国专利第 3,408,315 号说明书

[0013] 专利文献 10:美国专利第 4,340,479 号说明书

[0014] 专利文献 11:美国专利第 4,340,480 号说明书

[0015] 专利文献 12:美国专利第 4,450,126 号说明书

[0016] 专利文献 13:德国专利第 3,138,525 号说明书

[0017] 专利文献 14:日本特开昭 58—37842 号公报

[0018] 专利文献 15:美国专利第 4,196,070 号说明书

[0019] 专利文献 16:美国专利第 4,340,482 号说明书

- [0020] 专利文献 17 :日本特开昭 55—99934 号公报
- [0021] 专利文献 18 :日本特开昭 58—91732 号公报
- [0022] 专利文献 19 :西德专利 (OLS) 第 3,003,400 号说明书
- [0023] 专利文献 20 :日本特公昭 55—6406 号公报
- [0024] 专利文献 21 :日本特公平 4—68966 号公报
- [0025] 专利文献 22 :日本特开平 4—351645 号公报
- [0026] 专利文献 23 :日本特开平 7—292144 号公报
- [0027] 非专利文献 1 :R. Kesting 著的“合成聚合物膜 (Synthetic Polymer Membrane)”McGrawHill 公司出版

[0028] 但是,对于专利文献 20 及 21 中记载的技术,即使想要使用以聚四氟乙烯为代表的结晶性聚合物来实现,从制膜的观点考虑困难也较大。特别是由于聚四氟乙烯只能溶于极为特殊的溶剂中,因此无法制造孔径慢慢地变小的微孔膜。由此,如果使用所得的膜来进行过滤,则会有导致由堵塞等造成的流量降低的问题。根据专利文献 22 及 23 中记载的技术,虽然可以减少此种问题,然而另一方面,在涂布、干燥之时会产生裂纹,从而有容易产生缺陷之类的其它的问题。另外,由于只是表面变为小孔径,因此还有无法获得足够的过滤寿命的问题。

[0029] 考虑到这些以往技术的问题,本发明人以提供可以有效地俘获微粒、而且过滤寿命长的结晶性聚合物微孔膜为目的进行了研究。

发明内容

[0030] 本发明人等反复进行了深入研究,结果发现:使加热辊接触结晶性聚合物未焙烧膜的表面而进行半焙烧所制造而成的结晶性聚合物微孔膜能够解决以往技术的问题。即,作为解决问题的手段,提供了以下的本发明。

[0031] (1) 一种结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,膜的表面的平均孔径大于背面的平均孔径,并且平均孔径从表面向背面连续地变化。

[0032] (2) 根据 (1) 所述的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,膜的表面的 dD/dt (这里, D 表示平均孔径, t 表示自表面的厚度方向的距离) 为负。

[0033] (3) 根据 (2) 所述的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,与膜的表面的 dD/dt 相比,膜的背面的 dD/dt 更大。

[0034] (4) 一种单层构造的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,膜的表面的平均孔径大于背面的平均孔径。

[0035] (5) 根据 (4) 所述的单层构造的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,在膜中存在具有比所述表面的平均孔径小且比所述背面的平均孔径大的平均孔径的面。

[0036] (6) 根据 (4) 或 (5) 所述的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,平均孔径从膜的表面向背面连续地减少。

[0037] (7) 根据 (1) ~ (6) 中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,所述结晶性聚合物为聚烯烃。

[0038] (8) 根据 (1) ~ (6) 中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜,其特征在于,所述结晶性聚合物为聚四氟乙烯。

[0039] (9) 一种结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,其包括下述工序:通过对未焙烧膜的表面提供热能、沿膜的厚度方向形成温度梯度的方法进行半焙烧。

[0040] (10) 一种结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,包括在向未焙烧膜的表面供给比背面更多的热能的条件下进行半焙烧的工序。

[0041] (11) 根据(9)或(10)所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,连续地进行半焙烧工序。

[0042] (12) 根据(11)所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,通过将未焙烧膜的表面加热、将背面冷却,从而连续地进行半焙烧工序。

[0043] (13) 根据(9)或(10)所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,间歇地进行半焙烧工序。

[0044] (14) 根据(13)所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,通过对未焙烧膜的表面间歇地进行加热和冷却以抑制背面的温度上升,从而间歇地进行半焙烧工序。

[0045] (15) 根据(9)或(10)所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,通过使加热辊接触所述未焙烧膜的表面来进行所述半焙烧。

[0046] (16) 根据(15)所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,所述加热辊的温度是结晶条件突变的范围的温度条件。

[0047] (17) 根据(16)所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,所述结晶性聚合物为聚四氟乙烯,并且所述加热辊的温度为 $327 \sim 345^{\circ}\text{C}$ 。

[0048] (18) 根据(9)~(16)中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,所述结晶性聚合物为聚烯烃。

[0049] (19) 根据(9)~(16)中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,所述结晶性聚合物为聚四氟乙烯。

[0050] (20) 根据(9)~(19)中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,其进一步包括将进行了所述半焙烧后的膜沿至少一个方向拉伸的工序。

[0051] (21) 根据(9)~(19)中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法,其特征在於,其进一步包括将进行了所述半焙烧后的膜沿双轴向拉伸的工序。

[0052] (22) 一种结晶性聚合物微孔膜,其是通过(9)~(21)中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜的制造方法制造而成的。

[0053] (23) 一种过滤用过滤器,其使用了(1)~(8)及(22)中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜。

[0054] (24) 一种过滤用过滤器,其是通过将(1)~(8)及(22)中任一项所述的结晶性聚合物微孔膜加工成形为褶皱状而成的。

[0055] (25) 根据(23)或(24)所述的过滤用过滤器,其特征在於,将孔径尺寸大的表面侧用于过滤器的过滤面。

[0056] 本发明的结晶性聚合物微孔膜及使用了它的过滤用过滤器通过将平均孔径大的面(表面)作为入口侧而进行过滤,就可以有效地俘获微粒。另外,由于比表面积大,因此在微粒到达最小孔径部分之前通过吸附或附着而被除去的效果大,可以大大地改善过滤寿命。另外,根据本发明的制造方法,可以有效地制造具有此种特征性效果的结晶性聚合物微孔膜。

具体实施方式

[0057] 下面,对本发明的结晶性聚合物微孔膜及其制造方法以及过滤用过滤器进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明虽然有时基于本发明的代表性的实施方式来进行,然而本发明并不受这样的实施方式的限定。而且,本申请中使用“~”表示的数值范围是指,将“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值而包含在内的范围。

[0058] 本发明中的所谓“结晶性聚合物”表示在分子结构之中混合存在有长链状的分子规则地排列的结晶性区域、以及非规则地排列的非结晶区域的聚合物。此种树脂通过物理处理来体现出结晶性。

[0059] 例如,当将聚乙烯膜利用外力拉伸时,则可以看到原先透明的膜发生白浊的现象。这是因为,通过利用外力而将聚合物内的分子排列统一为一个方向,从而体现出结晶性。

[0060] 作为此种结晶性聚合物的例子,可举出聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚醚、液晶性聚合物等,具体可以举出聚乙烯、聚丙烯、尼龙、聚缩醛、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、间规聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚醚醚酮、全部芳香族聚酰胺、全部芳香族聚酯、含氟树脂、聚醚腈等。

[0061] 其中,本发明中,从其耐化学药品性和操作性的观点考虑,优选使用聚烯烃(例如聚乙烯及聚丙烯),特别是,优选使用将该烯烃基的氢原子用氟原子取代了其一部分或全部的含氟聚烯烃,其中,特别优选使用聚四氟乙烯。

[0062] 对于聚乙烯的情况,众所周知的是,其密度会随着支化度而变化。通常来说,将支化度大、结晶化度低的分类为低密度聚乙烯(LDPE),将支化度小、结晶化度高的分类为高密度聚乙烯(HDPE),本发明中可以使用这两者。其中,从控制结晶性的观点考虑,优选 HDPE。

[0063] 另外,本发明中所用的结晶性聚合物的玻璃化转变温度优选为 40 ~ 400 °C,更优选为 50 ~ 350 °C。另外,本发明中所用的结晶性聚合物的重均分子量优选为 1,000 ~ 100,000,000。另外,本发明中所用的结晶性聚合物的数均分子量优选为 500 ~ 50,000,000。

[0064] 结晶性聚合物微孔膜

[0065] 本发明的结晶性聚合物微孔膜以表面的平均孔径大于背面的平均孔径作为特征之一。这里所说的“平均孔径”是利用如下所示的方法测定的。即,利用扫描型电子显微镜(日立 S-4000 型,蒸镀为日立 E1030 型)拍摄膜表面的照片(SEM 照片、倍率为 1000 倍 ~ 5000 倍),将所得的照片输入图像处理装置(主体名:日本 Avionics 株式会社 TV Image Processor TVIP-4100II、控制软件名:Ratoc System Engineering 株式会社 TV ImageProcessor Image Command4198)而获得仅由纤维构成的像,通过对该像进行运算处理,求出平均孔径。

[0066] 本发明的结晶性聚合物微孔膜中,表面与背面的平均孔径的比值(表面/背面的比值)优选为 5 ~ 30 倍,更优选为 10 ~ 25 倍,进一步优选为 15 ~ 20 倍。

[0067] 而且,本申请中,将平均孔径大的一方的面称作“表面”,将平均孔径小的一方的面称作“背面”,然而这只不过是为了容易理解本发明的说明而方便性地给予的称呼。所以,也可以将后述的制造方法中所用的结晶性聚合物未焙烧膜的任意的面在半焙烧后作为“表面”。

[0068] 本发明的结晶性聚合物微孔膜中,包含:除了上述的特征以外还以平均孔径从表面向背面连续地变化作为特征的形态(第一形态)、除了上述的特征以外还以具有单层构造为特征的形态(第二形态)这两者。通过再加入这些附加的特征,就可以有效地改善过滤寿命。

[0069] 第一形态中所说的“平均孔径从表面向背面连续地变化”是指,当在横轴上取自表面的厚度方向的距离 d (相当于距离表面的深度),在纵轴上取平均孔径 D 时,则可以用 1 条连续线来绘出。从表面($d = 0$)直到背面($d =$ 膜厚)的图形既可以是仅由斜率为负的区域($dD/dt < 0$)构成,也可以是混合存在斜率为负的区域和斜率为零的区域($dD/dt = 0$),还可以是混合存在斜率为负的区域和为正的区城($dD/dt > 0$)。优选为仅由斜率为负的区域($dD/dt < 0$)构成,或混合存在斜率为负的区域和斜率为零的区域($dD/dt = 0$)。更优选为仅由斜率为负的区域($dD/dt < 0$)构成。

[0070] 优选在斜率为负的区域中至少包含膜的表面。在斜率为负的区域($dD/dt < 0$)中,斜率既可以总是恒定,也可以不同。例如,在本发明的聚四氟乙烯微孔膜是仅由斜率为负的区域($dD/dt < 0$)构成的情况下,可以采用膜的背面的 dD/dt 大于膜的表面的 dD/dt 的形态。另外,可以采用随着从膜的表面向背面的延伸 dD/dt 慢慢地变大的形态(绝对值变小的形态)。

[0071] 从第二形态中所说的“单层构造”中,不包含通过将两个以上的层贴合或层叠而形成的多层构造。即,第二形态中所说的“单层构造”是指不具有多层构造中存在的层与层之间的边界的构造。第二形态中,优选在膜中存在具有比表面的平均孔径小且比背面的平均孔径大的平均孔径的面。

[0072] 本发明的结晶性聚合物微孔膜优选兼具第一形态的特征和第二形态的特征这两者。即,优选膜的表面的平均孔径大于背面的平均孔径,且平均孔径从表面向背面连续地变化,并且是单层构造。如果是此种微孔膜,则在从表面侧进行过滤时可以更为有效地俘获微粒,过滤寿命也可以大大地改善,并且还可以容易并且廉价地进行制造。

[0073] 本发明的结晶性聚合物微孔膜的膜厚优选为 $1 \sim 300 \mu\text{m}$,更优选为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$,进一步优选为 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ 。

[0074] 特别是,本发明的结晶性聚合物微孔膜在将膜面厚度设为 10,将从表面起深度方向厚度为 1 的部分的平均孔径设为 P_1 ,将厚度为 9 的部分的孔径设为 P_2 时, P_1/P_2 优选处于 $2 \sim 10000$ 的范围,更优选处于 $3 \sim 100$ 的范围。

[0075] 结晶性聚合物微孔膜的制造方法

[0076] 下面,对本发明的结晶性聚合物微孔膜的制造方法进行说明。以下,虽然是在具体地引用本发明的结晶性聚合物微孔膜的优选的制造工序的同时进行说明,但本发明的结晶性聚合物微孔膜并不受通过这些具体的制造方法所制造的膜的限定。

[0077] 在制造本发明的结晶性聚合物微孔膜之时,优选首先制造结晶性聚合物未焙烧膜。

[0078] 制造结晶性聚合物未焙烧膜之时所用的结晶性聚合物原料的种类没有特别限制,可以优选使用上述的结晶性聚合物。特别是在本发明中可以使用聚乙烯或将其氢原子用氟原子取代了的结晶性聚合物,其中特别优选使用聚四氟乙烯。

[0079] 作为原料使用的结晶性聚合物,优选数均分子量为 $500 \sim 50,000,000$,更优选为

1,000 ~ 10,000,000。

[0080] 特别是,本发明的制造方法中,优选聚乙烯,例如可以使用聚四氟乙烯。对于聚四氟乙烯,通常来说可以使用利用乳液聚合法制造的聚四氟乙烯,优选使用通过将利用乳液聚合得到的水性分散体凝析而取得的微粉状的聚四氟乙烯。作为原料使用的聚四氟乙烯的数均分子量通常为 250 万~1000 万,优选为 300 万~800 万。本发明中,作为聚四氟乙烯原料,也可以适当地选择使用市场上销售的聚四氟乙烯原料。例如可以优选使用 Daikin 工业株式会社制的“POLYFLON FINE POWDER F104U”等。

[0081] 本发明中,优选的是,通过制作将结晶性聚合物原料与挤出助剂混合了的混合物,对其进行糊料挤出而压延来调制膜。作为挤出助剂,优选使用液状润滑剂,具体来说,可以例示出溶剂石脑油、白油等。作为挤出助剂,也可以使用市场上销售的 Esso 石油公司制的“ISOPER”等烃油。挤出助剂相对于结晶性聚合物 100 质量份优选使用 20 ~ 30 质量份。

[0082] 糊料挤出通常在 50 ~ 80℃ 下进行。挤出形状没有特别限制,但通常优选制成棒状。挤出物通过在其后进行压延而制成膜状。压延例如可以通过利用压延辊以 50m/分钟的速度实施压延来进行。压延温度通常可以设定为 50 ~ 70℃。其后,优选通过将膜加热而除去挤出助剂,从而制成结晶性聚合物未焙烧膜。此时的加热温度可以根据所用的结晶性聚合物的种类适当地决定,但通常为 40 ~ 400℃,优选为 60 ~ 350℃。特别是在使用聚四氟乙烯的情况下,通常为 150 ~ 280℃,优选设定为 200 ~ 255℃。加热可以利用将膜通过热风干燥炉等方法来进行。如此制造的结晶性聚合物未焙烧膜的厚度可以根据最终想要制造的结晶性聚合物微孔膜的厚度适当地调整。在后面的工序中进行拉伸的情况下,需要进一步考虑由拉伸造成的厚度的减少而进行调整。

[0083] 而且,在结晶性聚合物未焙烧膜的制造时,可以适当地采用 POLYFLONhandbook(Daikin 公司、1983 年修订版)中记载的事项。

[0084] 本发明的制造方法中,对结晶性聚合物未焙烧膜进行半焙烧。本申请中,所谓“半焙烧”是指,将结晶性聚合物在其焙烧体的熔点以上且在其未焙烧体的熔点 +15℃ 以下的温度下进行加热处理。本申请中所说的“结晶性聚合物的未焙烧体”是指未进行焙烧的加热处理的材料。另外,所谓其熔点是指,在利用差示扫描热量计测定结晶性聚合物未焙烧体时显现出的吸热曲线的峰值的温度。无论是焙烧体的熔点、还是未焙烧体的熔点,都根据结晶性聚合物的种类或平均分子量等而变化,但通常为 50 ~ 450℃,优选为 80 ~ 400℃。

[0085] 对于该温度,可以如下所示地进行考虑。即,例如对于聚四氟乙烯的情况,焙烧体的熔点为约 324℃,未焙烧体的熔点为约 345℃。所以,在制成半焙烧体时,对于聚四氟乙烯的情况,加热到约 327 ~ 360℃,优选为 335 ~ 350℃,例如加热为 345℃ 的温度。半焙烧体是熔点为约 324℃ 的物质与熔点约为 345℃ 的物质混合存在的状态。

[0086] 半焙烧是通过对未焙烧膜的表面提供热能并在膜的厚度方向形成温度梯度的方法及/或向膜的表面供给比背面更多的热能的方法来进行的。通过在此种条件下进行半焙烧,就可以在厚度方向上不对称地控制焙烧度,从而可以容易地制造本发明的第一形态的结晶性聚合物微孔膜。对于这里所说的“焙烧度”,可以参照日本特开平 5—202217 号公报的说明。

[0087] 另外,作为膜的厚度方向的温度梯度,优选表面与背面的温差为 30℃ 以上,优选为 50℃ 以上。

[0088] 对于热能的供给,本发明的工序中,可以采用连续地供给的方法或分割为若干次而间歇地供给能量的方法中的任何一种。在上述半焙烧工序的定义方面,需要在膜面的表背中产生温度的差别,然而作为该方法,可以利用通过间歇地供给能量来抑制背面的温度上升的方法。另一方面,在连续地加热的情况下,为了保持该温度梯度,也可以有效地使用与表面的加热同时地对背面进行冷却的方法。

[0089] 作为热能的供给方法,可以使用吹送热风的方法、使之接触载热体的方法、使之接触经过加热的材料的方法、照射红外线的方法、利用微波等电磁波的加热等各种方法。作为该方法,没有特别限制,但优选通过使加热物接触膜的表面来进行。作为加热物,特别优选选择加热辊。如果是加热辊,则可以在工业上以流水作业连续地进行半焙烧,而且温度控制或装置的维护也容易。加热辊的温度可以设定为形成上述的半焙烧体之时的温度。使膜接触加热辊的时间是对充分地进行所需的半焙烧来说所需要的时间,通常为 30 秒~120 秒,优选为 45 秒~90 秒,更优选为 60 秒~80 秒。

[0090] 相反,在实施将背面冷却的工序的情况下,也可以使用吹送冷风的方法、使之接触致冷剂的方法、使之接触经过冷却的材料的方法、利用自然冷却的冷却等各种方法。作为该方法,没有特别限制,但优选通过使冷却物接触膜的表面来进行。作为冷却物,特别优选选择冷却辊。如果是冷却辊,则与表面的加热相同,可以在工业上以流水作业连续地进行半焙烧,而且温度控制或装置的维护也容易。冷却辊的温度可以以与形成上述的半焙烧体之时的温度产生温差的方式来进行设定。使膜接触冷却辊的时间是对充分地进行所需的半焙烧来说所需要的时间,如果以与加热工序同时推进的方式来进行为前提,则通常为 30 秒~120 秒,优选为 45 秒~90 秒,更优选为 60 秒~80 秒。

[0091] 加热及冷却辊的表面材质一般来说采用耐久性优良的不锈钢,特别可以举出 SUS316。本发明的制造方法中,优选使膜的表面接触加热及冷却辊,但也可以使设定为比该加热及冷却辊更低的温度的辊接触膜的背面。例如,也可以从膜背面加压接触维持为常温的辊,将膜与加热辊适配。另外,也可以在接触加热辊之前或之后,使膜的背面接触导辊。

[0092] 经过半焙烧的膜优选接着进行拉伸。拉伸优选是对长度方向和宽度方向双方来进行。对于长度方向和宽度方向,既可以分别进行逐次拉伸,也可以同时地进行双轴拉伸。

[0093] 对于长度方向和宽度方向分别进行逐次拉伸的情况下,优选进行长度方向的拉伸之后再行宽度方向的拉伸。长度方向的拉伸倍率通常为 4 倍以上,优选为 8 倍以上,更优选为 10 倍以上。长度方向的拉伸温度通常为 100℃~300℃,优选为 200℃~300℃,更优选为约 270℃。宽度方向的拉伸倍率通常为 10~100 倍,优选为 12~90 倍,更优选为 15~70 倍,特别优选为 20~40 倍。宽度方向的拉伸温度通常为 100℃~300℃,优选为 200℃~300℃,更优选为约 270℃。面积拉伸倍率通常为 50 倍以上,优选为 75 倍以上,更优选为 100 倍以上。在进行拉伸之时,也可以预先将膜预备加热为拉伸温度以下的温度。

[0094] 在拉伸后,可以根据需要进行热固定。热固定的温度通常是在拉伸温度以上但低于结晶性聚合物焙烧体的熔点下进行。

[0095] 过滤用过滤器

[0096] 本发明的结晶性聚合物微孔膜可以用于各种各样的用途中。特别是如果作为过滤用过滤器使用,则可以有效地利用本发明的结晶性聚合物微孔膜的特征。

[0097] 在将本发明的结晶性聚合物微孔膜作为过滤用过滤器使用时,将其表面(平均孔

径大的面)作为入口侧进行过滤。即,将孔径尺寸大的表面侧用于过滤器的过滤面。

[0098] 本发明的结晶性聚合物微孔膜由于比表面积大,因此从其表面导入的微细粒子在到达最小孔径部分之前就因吸附或附着而被除去。所以,难以引起堵塞,可以在长时间内维持高过滤效率。

[0099] 例如,本发明的过滤用过滤器在将压差设为 $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 进行过滤时,至少能够实现 $5\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 以上的过滤。

[0100] 另外,本发明的过滤用过滤器优选加工为褶皱状。通过加工为褶皱状,就会具有能够增大每个滤筒(cartridge)在过滤器的过滤中所使用的有效面积的优点。

[0101] 使用了本发明的结晶性聚合物微孔膜的过滤用过滤器由于像这样具有过滤功能高、寿命长的特征,因此可以将过滤装置紧凑地集中。以往的过滤装置中,通过将多个过滤单元并列地使用来应对过滤寿命短,然而如果使用本发明的过滤用过滤器,则可以大幅度减少并列地使用的过滤单元的数目。另外,由于可以大幅度延长过滤用过滤器的更换期限,因此可以节省维护中所花费的费用或时间。

[0102] 本发明的过滤用过滤器可以在需要过滤的各种状况中使用。例如,可以用于电子工业用清洗水、医药用水、医药制造工序用水、食品水等的过滤、杀菌。特别是,由于本发明的过滤用过滤器在耐热性及耐化学药品性方面优良,因此还可以有效地用于利用以往的过滤用过滤器无法应对的高温过滤或反应性药品的过滤。

[0103] 下面将举出实施例和比较例对本发明的特征进行更为具体的说明。对于以下的实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等,只要不脱离本发明的主旨,就可以适当地变更。所以,本发明的范围不受以下所示的具体例的限定性的解释。

[0104] < 利用聚四氟乙烯的实施例 >

[0105] (实施例 1)

[0106] 向数均分子量为 620 万的聚四氟乙烯细粉(Daikin 工业株式会社制“POLYFLON FINE POWDER F104U”)100 质量份中加入烃油(Esso 石油公司制“ISOPER”)27 质量份作为挤出助剂,以圆棒状进行糊料挤出,将其用加热为 70°C 的压延辊以 $50\text{m}/\text{分钟}$ 的速度实施压延而得到聚四氟乙烯膜。将该膜通过 250°C 的热风干燥炉而将挤出助剂干燥除去,得到了平均厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 、平均宽度为 150mm 、比重为 1.55 的聚四氟乙烯未焙烧膜。

[0107] 将所得的未焙烧膜用加热到 345°C 的辊(表面材质:SUS316)焙烧 1 分钟,从而得到了半焙烧膜。

[0108] 将所得的半焙烧膜在 270°C 下沿长度方向以 12.5 倍进行辊间拉伸,暂时卷绕在卷绕辊上。其后,在将膜预备加热到 305°C 后,将两端用夹子夹持,在 270°C 下沿宽度方向拉伸 30 倍。其后,在 380°C 下进行热固定。膜的面积拉伸倍率以伸长面积倍率计为 260 倍。通过以上的方法,制造了实施例 1 的聚四氟乙烯微孔膜。

[0109] (实施例 2)

[0110] 向数均分子量为 620 万的聚四氟乙烯细粉(Daikin 工业株式会社制“POLYFLON FINE POWDER F104U”)100 质量份中作加入烃油(Esso 石油公司制“ISOPER”)27 质量份为挤出助剂,以圆棒状进行糊料挤出,将其用加热到 70°C 的压延辊以 $50\text{m}/\text{分钟}$ 的速度实施压延而得到聚四氟乙烯膜。将该膜通过 250°C 的热风干燥炉而将挤出助剂干燥除去,从而得到了平均厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 、平均宽度为 150mm 、比重为 1.55 的聚四氟乙烯未焙烧膜。

[0111] 将所得的未焙烧膜与加热到 345℃ 的板（表面材质：SUS316）的单面（将其作为表面）接触 10 秒而焙烧后，与板脱离，在室温下自然冷却 5 分钟。自然冷却后，再次相同地将表面与加热板接触 10 秒，其后脱离，在室温下自然冷却 5 分钟，将该工序重复进行 7 次。利用该间歇加热工序，得到了半焙烧膜。

[0112] 将所得的半焙烧膜在 270℃ 下沿长度方向以 12.5 倍进行辊间拉伸，暂时卷绕在卷绕辊上。其后，在将膜预备加热到 305℃ 后，将两端用夹子夹持，在 270℃ 下沿宽度方向拉伸 30 倍。其后，在 380℃ 下进行热固定。膜的面积拉伸倍率以伸长面积倍率计为 270 倍。通过以上的方法，制造了实施例 2 的聚四氟乙烯微孔膜。

[0113] （实施例 3）

[0114] 向数均分子量为 620 万的聚四氟乙烯细粉（Daikin 工业株式会社制“POLYFLON FINE POWDER F104U”）100 质量份中加入烃油（Esso 石油公司制“ISOPER”）27 质量份作为挤出助剂，以圆棒状进行糊料挤出，将其用加热到 70℃ 的压延辊以 50m/分钟的速度实施压延而得到聚四氟乙烯膜。将该膜通过 250℃ 的热风干燥炉而将挤出助剂干燥除去，得到了平均厚度为 100 μm、平均宽度为 150mm、比重为 1.55 的聚四氟乙烯未焙烧膜。

[0115] 将所得的未焙烧膜用加热保温为 345℃ 的辊和保温为 30℃ 的辊（表面材质都是 SUS316）夹持而焙烧 2 分钟，得到了半焙烧膜。

[0116] 将所得的半焙烧膜在 270℃ 下沿长度方向以 12.5 倍进行辊间拉伸，暂时卷绕在卷绕辊上。其后，在将膜预备加热到 305℃ 后，将两端用夹子夹持，在 270℃ 下沿宽度方向拉伸 30 倍。其后，在 380℃ 下进行热固定。膜的面积拉伸倍率以伸长面积倍率计为 260 倍。通过以上的方法，制造了实施例 3 的聚四氟乙烯微孔膜。

[0117] （比较例）

[0118] 除了在 345℃ 的加热炉中进行 1 分钟焙烧而获得半焙烧膜以外，进行一连串的和实施例相同的操作，制造了比较例的聚四氟乙烯微孔膜。

[0119] （评价）

[0120] 对实施例的膜和比较例的膜进行了过滤测试。将压差设为 0.1kg，对含有 0.01% 的聚苯乙烯胶乳（平均粒子大小为 0.17 μm）的水溶液进行了过滤。其结果是，比较例的膜在 500ml/cm² 下实质上引起了堵塞，相反，本发明的膜在实施例 1～3 中分别可以过滤到 1300、1100、1200ml/cm²，从而证实：通过使用本发明的膜，可以大幅度改善过滤寿命。

[0121] 实施例 1～3 和比较例中，在将微孔膜的膜面厚度设为 10 的情况下，将从表面起在深度方向上厚度为 1 的部分的平均孔径设为 P1，将厚度为 9 的部分的孔径设为 P2。

[0122] 如果比较各例的 P1/P2，则如下所示。

[0123] 实施例 1 P1/P2 = 4.7

[0124] 实施例 2 P1/P2 = 4.3

[0125] 实施例 3 P1/P2 = 5.1

[0126] 比较例 P1/P2 = 0.95

[0127] 由该测定也可以看到本发明的效果。

[0128] 如果使用本发明的聚四氟乙烯微孔膜及使用了它的过滤用过滤器，则可以在长时间内有效地俘获微粒。另外，本发明的聚四氟乙烯微孔膜及使用了它的过滤用过滤器由于耐热性或耐化学药品性优良，因此还可以应用于无法利用此前的过滤用过滤器来应对的高

温过滤或反应性药品的过滤。另外,如果使用本发明的制造方法,则可以有效地制造具有这样的特征的聚四氟乙烯微孔膜。所以,将本发明有效地用于有关过滤用过滤器的工业领域中的可能性很高。