

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-11194

(P2011-11194A)

(43) 公開日 平成23年1月20日(2011.1.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 69/00 (2006.01)	BO1D 69/00	4D006
BO1D 71/36 (2006.01)	BO1D 71/36	4F074
BO1D 71/38 (2006.01)	BO1D 71/38	
BO1D 69/12 (2006.01)	BO1D 69/12	
CO8J 9/42 (2006.01)	CO8J 9/42 CEW	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2009-160081 (P2009-160081)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成21年7月6日(2009.7.6)	(74) 代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
		(74) 代理人	100107733 弁理士 流 良広
		(74) 代理人	100115347 弁理士 松田 奈緒子
		(74) 代理人	100136858 弁理士 池田 浩
		(72) 発明者	石塚 憲一 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性ポリマー微孔性膜及びその製造方法、並びに濾過用フィルタ

(57) 【要約】

【課題】親水性が高く、濾過寿命が長く、透過流量に優れた結晶性ポリマー微孔性膜、及び該結晶性ポリマー微孔性膜を効率良く製造することができる結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法、並びに該結晶性ポリマー微孔性膜を用いた濾過用フィルタを提供すること。

【解決手段】本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、第1の面における平均孔径が、第2の面における平均孔径よりも大きく、かつ前記第1の面から前記第2の面に向かって平均孔径が連続的に変化する複数の孔部を有する結晶性ポリマーの微孔性膜であって、前記微孔性膜の露出表面が、ヒドロキシル基を有する親水性ポリマーで被覆されていることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 の面における平均孔径が、第 2 の面における平均孔径よりも大きく、かつ前記第 1 の面から前記第 2 の面に向かって平均孔径が連続的に変化する複数の孔部を有する結晶性ポリマーの微孔性膜であって、

前記微孔性膜の露出表面が、ヒドロキシル基を有する親水性ポリマーで被覆されていることを特徴とする結晶性ポリマー微孔性膜。

【請求項 2】

親水性ポリマーが、架橋剤により架橋される請求項 1 に記載の結晶性ポリマー微孔性膜。

10

【請求項 3】

微孔性膜が、結晶性ポリマーを含むフィルムの一の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を付与した半焼成フィルムを延伸した膜である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜。

【請求項 4】

第 2 の面を加熱面とする請求項 3 に記載の結晶性ポリマー微孔性膜。

【請求項 5】

結晶性ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンである請求項 1 から 4 のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜。

【請求項 6】

ヒドロキシル基を有する親水性ポリマーが、ポリビニルアルコールである請求項 1 から 5 のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜。

20

【請求項 7】

架橋剤が、多官能エポキシ化合物である請求項 2 から 6 のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜。

【請求項 8】

結晶性ポリマーからなるフィルムの一の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を付与した半焼成フィルムを形成する半焼成フィルム形成工程と、

前記半焼成フィルムを延伸する延伸工程と、

延伸された前記半焼成フィルムを親水性ポリマーで被覆する親水性ポリマー被覆工程と、を含むことを特徴とする結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

30

【請求項 9】

親水性ポリマー被覆工程において、親水性ポリマーを架橋剤により架橋させる請求項 8 に記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

【請求項 10】

結晶性ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンである請求項 8 から 9 のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

【請求項 11】

延伸工程が、半焼成フィルムを一軸方向に延伸する請求項 8 から 10 のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

40

【請求項 12】

延伸工程が、半焼成フィルムを二軸方向に延伸する請求項 8 から 10 のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

【請求項 13】

親水性ポリマーが、ポリビニルアルコールである請求項 8 から 12 のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

【請求項 14】

架橋剤が、多官能エポキシ化合物である請求項 9 から 13 のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

【請求項 15】

50

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜を用いることを特徴とする濾過用フィルタ。

【請求項 1 6】

ブリーツ状に加工成形される請求項 1 5 に記載の濾過用フィルタ。

【請求項 1 7】

第 1 の面をフィルタの濾過面とする請求項 1 5 から 1 6 のいずれかに記載の濾過用フィルタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体、液体等の精密濾過に使用される濾過効率の高い結晶性ポリマー微孔性膜及び該結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法、並びに濾過用フィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

微孔性膜は古くから知られており、濾過用フィルタ等に広く利用されている（非特許文献 1 参照）。このような微孔性膜としては、例えばセルロースエステルを原料として製造されるもの（特許文献 1 ~ 7 参照）、脂肪族ポリアミドを原料として製造されるもの（特許文献 8 ~ 1 4 参照）、ポリフルオロカーบอนを原料として製造されるもの（特許文献 1 5 ~ 1 8 参照）、ポリプロピレンを原料とするもの（特許文献 1 9 参照）、などが挙げられる。

これらの微孔性膜は、電子工業用洗浄水、医薬用水、医薬製造工程用水、食品水等の濾過、滅菌に用いられ、近年、その用途及び使用量が拡大しており、粒子捕捉の点から信頼性の高い微孔性膜が注目されている。これらの中でも、結晶性ポリマーによる微孔性膜は耐薬品性に優れており、特にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を原料とした微孔性膜は、耐熱性及び耐薬品性に優れているため、その需要の伸びが著しい。

【0003】

一般に、微孔性膜の単位面積当たりの濾過可能量は少ない（即ち濾過寿命が短い）。このため、工業的に使用する際には、膜面積を増すため、多くの濾過ユニットを並列して使用することを余儀無くされており、濾過工程のコストダウンの観点から、濾過寿命を上げることが必要とされている。例えば目詰まり等による流量低下に有効な微孔性膜として、

インレット側からアウトレット側に向かって孔径が徐々に小さくなる非対称膜が提案されている。例えば、膜の表面の平均孔径が裏面の平均孔径よりも大きくて、且つ表面から裏面に向けて平均孔径が連続的に変化する結晶性ポリマーの微孔性膜が提案されている（特許文献 2 0 参照）。この提案によると、平均孔径が大きい面（表面）をインレット側として濾過を行うことにより、効率よく微粒子を捕捉することができ、濾過寿命を改善することができる。

【0004】

しかし、非対称孔の結晶性ポリマー微孔性膜に対する親水性処理の方法としては、十分な方法が提案されていないという問題がある。

即ち、結晶性ポリマー微孔性膜の親水化処理方法としては、紫外線レーザー及び ArF レーザーを照射して親水化処理する方法（例えば、特許文献 2 1、非特許文献 2 参照）、並びに金属ナトリウム - ナフタレン錯体による化学エッチングして親水化処理する方法（例えば、特許文献 2 2 参照）が知られているが、非対称孔構造の結晶性ポリマーの微孔性膜においては、加熱面、非加熱面、及びその内部を有し、それぞれの部位における結晶性ポリマーの結晶化度が異なることから、これらの親水化処理方法では、膜全体に対する一律の親水化ができず、親水化処理を行おうとすると、結晶化度に応じた条件ごとに何回かに分けて親水化処理を行う必要があり、効率が悪いものであった。また、作製された親水化処理膜の親水性も十分ではなく、濾過流量、濾過寿命とも不十分であった。

また、紫外線レーザー及び ArF レーザーを照射して親水化処理する方法においては、

10

20

30

40

50

紫外線レーザー及びArFレーザーの照射により、膜を傷つけることがあり、膜強度を劣化させるといった問題もあった。

【0005】

また、フッ素系樹脂製の多孔性シートを水不溶性の親水性物質で被覆し、親水性を向上させる方法が知られている（例えば、特許文献23、24）。

しかしながら、この方法では、フッ素系樹脂製の多孔性シートの濾過流量、濾過寿命を向上させることができないという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第1,421,341号明細書

【特許文献2】米国特許第3,133,132号明細書

【特許文献3】米国特許第2,944,017号明細書

【特許文献4】特公昭43-15698号公報

【特許文献5】特公昭45-3313号公報

【特許文献6】特公昭48-39586号公報

【特許文献7】特公昭48-40050号公報

【特許文献8】米国特許第2,783,894号明細書

【特許文献9】米国特許第3,408,315号明細書

【特許文献10】米国特許第4,340,479号明細書

【特許文献11】米国特許第4,340,480号明細書

【特許文献12】米国特許第4,450,126号明細書

【特許文献13】独国特許発明第3,138,525号明細書

【特許文献14】特開昭58-37842号公報

【特許文献15】米国特許第4,196,070号明細書

【特許文献16】米国特許第4,340,482号明細書

【特許文献17】特開昭55-99934号公報

【特許文献18】特開昭58-91732号公報

【特許文献19】西独特許第3,003,400号明細書

【特許文献20】特開2007-332342号公報

【特許文献21】特開平11-106553号公報

【特許文献22】特開2007-154153号公報

【特許文献23】特開平03-86206号公報

【特許文献24】特許第2911042号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】アール・ケスティング(R. Kesting)著「シンセティック・ポリマー・メンブラン(Synthetic Polymer Membrane)」マグローヒル社(McGraw Hill社)発行

【非特許文献2】第54回応用物理学学会学術講演会(1993年9月28日)、講演予稿集、第3分冊、第608頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、親水性が高く、濾過寿命が長く、透過流量に優れた結晶性ポリマー微孔性膜、及び該結晶性ポリマー微孔性膜を効率良く製造することができる結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法、並びに該結晶性ポリマー微孔性膜を用いた濾過用フィルタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0009】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

< 1 > 第1の面における平均孔径が、第2の面における平均孔径よりも大きく、かつ前記第1の面から前記第2の面に向かって平均孔径が連続的に変化する複数の孔部を有する結晶性ポリマーの微孔性膜であって、前記微孔性膜の露出表面が、ヒドロキシル基を有する親水性ポリマーで被覆されていることを特徴とする結晶性ポリマー微孔性膜である。

< 2 > 親水性ポリマーが、架橋剤により架橋される前記< 1 >に記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

< 3 > 微孔性膜が、結晶性ポリマーを含むフィルムの一の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を付与した半焼成フィルムを延伸した膜である前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

< 4 > 第2の面を加熱面とする前記< 3 >に記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

< 5 > 結晶性ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンである前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

< 6 > ヒドロキシル基を有する親水性ポリマーが、ポリビニルアルコールである前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

< 7 > 架橋剤が、多官能エポキシ化合物である前記< 2 >から< 6 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

< 8 > 結晶性ポリマーからなるフィルムの一の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を付与した半焼成フィルムを形成する半焼成フィルム形成工程と、前記半焼成フィルムを延伸する延伸工程と、延伸された前記半焼成フィルムを親水性ポリマーで被覆する親水性ポリマー被覆工程と、を含むことを特徴とする結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 9 > 親水性ポリマー被覆工程において、親水性ポリマーを架橋剤により架橋させる前記< 8 >に記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 10 > 結晶性ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンである前記< 8 >から< 9 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 11 > 延伸工程が、半焼成フィルムを一軸方向に延伸する前記< 8 >から< 10 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 12 > 延伸工程が、半焼成フィルムを二軸方向に延伸する前記< 8 >から< 10 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 13 > 親水性ポリマーが、ポリビニルアルコールである前記< 8 >から< 12 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 14 > 架橋剤が、多官能エポキシ化合物である前記< 9 >から< 13 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 15 > 前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜を用いることを特徴とする濾過用フィルタである。

< 16 > プリーツ状に加工成形される前記< 15 >に記載の濾過用フィルタである。

< 17 > 第1の面をフィルタの濾過面とする前記< 15 >から< 16 >のいずれかに記載の濾過用フィルタである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によると、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、本発明は、親水性が高く、濾過寿命が長く、透過流量に優れた結晶性ポリマー微孔性膜、及び該結晶性ポリマー微孔性膜を効率良く製造することができる結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法、並びに該結晶性ポリマー微孔性膜を用いた濾過用フィルタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、ハウジングに組込む前の一般的なプリーツフィルターエレメントの構造

10

20

30

40

50

を表す図である。

【図 2】図 2 は、カプセル式フィルターカートリッジのハウジングに組込む前の一般的なフィルターエレメントの構造を表す図である。

【図 3】図 3 は、ハウジングと一体化された一般的なカプセル式のフィルターカートリッジの構造を表す図である。

【図 4 A】図 4 A は、比較例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。

【図 4 B】図 4 B は、実施例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

(結晶性ポリマー微孔性膜及び結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法)

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、第 1 の面における平均孔径が、第 1 の面と表裏をなす第 2 の面における平均孔径よりも大きく、かつ前記第 1 の面から前記第 2 の面に向かって平均孔径が連続的に変化する複数の孔部を有する結晶性ポリマーの微孔性膜であって、前記微孔性膜の露出表面が、ヒドロキシル基を有する親水性ポリマーで被覆されている。

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法は、親水ポリマー被覆工程と、延伸工程と、親水化工程とを含み、結晶性ポリマーフィルム作製工程、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

以下、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜及び結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法について詳細に説明する。

【0013】

本発明の結晶性ポリマーの微孔性膜は、結晶性ポリマーからなるフィルムの一方の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を形成した半焼成フィルムを延伸した後、該延伸後のフィルムを親水化処理してなる。

この場合、前記第 1 の面における平均孔径よりも平均孔径が小さい側の前記第 2 の面を加熱面とすることが好ましい。孔部は一方の面から他方の面への連続孔（両端が開口している）となっている。

以下においては、平均孔径が大きい側の第 1 の面を「非加熱面」とし、平均孔径が小さい側の第 2 の面を「加熱面」として説明する。これは本発明の説明をわかりやすくするために便宜的につけた呼称に過ぎない。したがって、未焼成の結晶性ポリマーフィルムのいずれの面を加熱して半焼成後に「加熱面」にしても構わない。

【0014】

- 結晶性ポリマー -

本発明において、前記「結晶性ポリマー」とは、分子構造の中に長い鎖状の分子が規則的に並んだ結晶性領域と、規則的に並んでいない非結晶領域が混在したポリマーを意味し、このようなポリマーは物理的な処理により、結晶性が発現する。例えば、ポリエチレンフィルムを外力により延伸すると、始めは透明なフィルムが白濁する現象が認められる。これは外力によりポリマー内の分子配列が一つの方向に揃えられることによって、結晶性が発現したことに由来する。

【0015】

前記結晶性ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばポリアルキレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、液晶性ポリマーなどが挙げられる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、シンジオタクチック・ポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、フッ素樹脂、ポリエーテルニトリル、などが挙げられる。

これらの中でも、耐薬品性と扱い性の観点から、ポリアルキレン（例えば、ポリエチレ

10

20

30

40

50

ン及びポリプロピレン)が好ましく、ポリアルキレンにおけるアルキレン基の水素原子がフッ素原子によって一部又は全部が置換されたフッ素系ポリアルキレンがより好ましく、特にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が好ましく使用される。

前記ポリエチレンは、その分岐度により密度が変化し、分岐度が多く、結晶化度が低いものが低密度ポリエチレン(LDPE)、分岐度が少なく、結晶化度の高いものが高密度ポリエチレン(HDPE)と分類され、いずれも用いることができる。これらの中でも、結晶性コントロールの点から、HDPEが特に好ましい。

【0016】

前記結晶性ポリマーは、そのガラス転移温度が、40 ~ 400 が好ましく、50 ~ 350 がより好ましい。また、前記結晶性ポリマーの質量平均分子量は、1,000 ~ 100,000,000 が好ましい。前記結晶性ポリマーの数平均分子量は、500 ~ 50,000,000 が好ましく、1,000 ~ 10,000,000 がより好ましい。

10

【0017】

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、非加熱面の平均孔径が加熱面の平均孔径よりも大きいことを1つの特徴とする。

また、前記結晶性ポリマー微孔性膜は、膜厚みを「10」とし、表面から深さ方向「1」の厚み部分における平均孔径をP1とし、「9」の厚み部分における平均孔径をP2としたとき、P1/P2が2 ~ 10,000 が好ましく、3 ~ 100 がより好ましい。

また、前記結晶性ポリマー微孔性膜は、非加熱面と加熱面の平均孔径の比(非加熱面/加熱面比)が5倍 ~ 30倍が好ましく、10倍 ~ 25倍がより好ましく、15倍 ~ 20倍が更に好ましい。

20

【0018】

ここで、前記平均孔径は、例えば走査型電子顕微鏡(日立S-4000型、蒸着は日立E1030型、いずれも日立製作所製)で膜表面の写真(SEM写真、倍率1,000倍 ~ 5,000倍)をとり、得られた写真を画像処理装置(本体名:日本アビオニクス株式会社製、TVイメージプロセッサTVIP-4100II、制御ソフト名:ラトックシステムエンジニアリング株式会社製、TVイメージプロセッサイメージコマンド4198)に取り込んで結晶性ポリマー繊維のみからなる像を得て、その像を演算処理することにより平均孔径が求められる。

【0019】

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜には、上記の特徴に加えて更に非加熱面から加熱面に向けて平均孔径が連続的に変化している態様(第1の態様)と、上記の特徴に加えて更に単層構造である態様(第2の態様)の両方が含まれる。該付加的な特徴を更に加えることによって、濾過寿命を効果的に改善することができる。

30

【0020】

第1の態様でいう「非加熱面から加熱面に向けて平均孔径が連続的に変化している」とは、横軸に非加熱面からの厚み方向の距離d(表面からの深さに相当)をとり、縦軸に平均孔径Dをとったときに、グラフが1本の連続線で描かれることを意味する。非加熱面(d=0)から加熱面(d=膜厚)に至るまでのグラフは傾きが負の領域($dD/dt < 0$)のみからなるものであってもよいし、傾きが負の領域と傾きがゼロの領域($dD/dt = 0$)が混在するものであってもよいし、傾きが負の領域と正の領域($dD/dt > 0$)が混在するものであってもよい。好ましいのは、傾きが負の領域($dD/dt < 0$)のみからなるものであるか、傾きが負の領域と傾きがゼロの領域($dD/dt = 0$)が混在するものである。更に好ましいのは、傾きが負の領域($dD/dt < 0$)のみからなるものである。

40

【0021】

傾きが負の領域の中には、少なくとも膜の非加熱面が含まれることが好ましい。傾きが負の領域($dD/dt < 0$)においては、傾きが常に一定であっても異なってもよい。例えば、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は傾きが負の領域($dD/dt < 0$)のみからなるものである場合、膜の非加熱面におけるdD/dtよりも膜の加熱面におけるdD

50

/ d t が大きい態様をとることができる。また、結晶性ポリマー微孔性膜の非加熱面から加熱面に向かうにしたがって徐々に $d D / d t$ が大きくなる態様（絶対値が小さくなる態様）をとることができる。

【0022】

第2の態様でいう「単層構造」からは、2以上の層を貼り合わせたり積層したりすることにより形成される複層構造は除外される。即ち、第2の態様でいう「単層構造」とは、複層構造に存在する層と層の間の境界を有しない構造を意味する。第2の態様では、膜中に、非加熱面の平均孔径よりも小さくかつ加熱面の平均孔径よりも大きな平均孔径を有する面が存在することが好ましい。

【0023】

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、第1の態様の特徴と第2の態様の特徴を両方とも兼ね備えているものが好ましい。即ち、結晶性ポリマー微孔性膜の非加熱面の平均孔径が加熱面の平均孔径よりも大きくて、非加熱面から加熱面に向けて平均孔径が連続的に変化しており、かつ、単層構造であるものが好ましい。このような結晶性ポリマー微孔性膜であれば、非加熱面側から濾過を行ったときに一段と効率よく微粒子を捕捉することができ、濾過寿命も大きく改善することができるとともに、容易かつ安価に製造することもできる。

【0024】

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜の膜厚は、 $1 \mu m \sim 300 \mu m$ が好ましく、 $5 \mu m \sim 100 \mu m$ がより好ましく、 $10 \mu m \sim 80 \mu m$ が更に好ましい。

【0025】

- 親水性ポリマー -

前記親水性ポリマーとしては、ヒドロキシル基を含有していれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、アガロース、デキストラン、キトサン、セルロースなどの多糖およびその誘導体、ゼラチンなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ポリビニルアルコール（PVA）が好ましい。

【0026】

前記ポリビニルアルコールの鹸化度としては、特に制限はないが、 $50 \sim 100$ が好ましく、 $60 \sim 100$ がより好ましい。

50 未満だと、親水性が不十分になるおそれがある。

【0027】

前記ポリビニルアルコールの分子量としては、特に制限はないが、 $200 \sim 150,000$ が好ましく、 $500 \sim 100,000$ がより好ましい。

200 未満だと、ポリビニルアルコールが微孔性膜上に固定できず、親水性が失われるおそれがあり、 $150,000$ を超えると、ポリビニルアルコールが微孔性膜内に浸透せず、内部を親水化できないおそれがある。

【0028】

前記親水性ポリマーの前記結晶性ポリマーの微孔性膜に対する被覆方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記親水性ポリマーを含む組成液を浸漬法、塗布法により被覆する方法が挙げられる。

前記親水性ポリマーを含む組成液におけるポリビニルアルコールの濃度としては、特に制限はないが、 0.001 質量% ~ 20 質量% が好ましく、 0.002 質量% ~ 15 質量% がより好ましく、 0.003 質量% ~ 10 質量% が特に好ましい。

0.001 質量% 未満であると、前記結晶性ポリマーの微孔性膜全体を親水化することができないおそれがあり、 20 質量% を超えると、前記結晶性ポリマーの微孔性膜の孔部を塞いでしまい、透過流量を低下させるおそれがある。

【0029】

前記ポリビニルアルコールの市販品としては、例えば、RS2117（分子量； $74,800$ ）、PVA103（分子量； $13,200$ 、鹸化度； $98 \sim 99$ ）、PVA-HC

10

20

30

40

50

(鹼化度 ; 99 . 85 以上)、PVA - 205C (分子量 ; 22 , 000、高純度、鹼化度 ; 87 ~ 89)、M - 205 (分子量 ; 22 , 000、鹼化度 ; 87 ~ 89)、M - 115 (分子量 ; 66 , 000、鹼化度 ; 97 ~ 98)、以上、クラレ社製が挙げられる。

【0030】

本発明の前記結晶性ポリマー微孔性膜における前記親水性ポリマーは、メタノール、水、DMF等の溶媒で抽出し、その抽出物の成分をNMR、IR等を用いて測定及び解析することで確認することができる。

また、前記溶媒に抽出することができない場合でも、膜ごと細かく切り刻み、KBrとまぶした状態でIRで測定及び解析を行うこと、及び超臨界メタノールを用いて、ポリマーを分解しつつ、そのコンポーネントをMASS、NMR、IR等で測定・解析することで確認することができる。

【0031】

- 架橋剤 -

前記親水性ポリマーは、架橋剤により架橋されることが好ましい。このような架橋により、前記結晶性ポリマー微孔性膜の耐久性が向上する。

【0032】

前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、アルデヒド化合物、紫外線架橋型化合物、脱離基含有化合物、カルボン酸化合物、ウレア化合物などが挙げられるが、中でもエポキシ化合物が好ましい。前記エポキシ化合物を用いると、エーテル結合を含む架橋により、前記結晶性ポリマー微孔性膜に対して、耐酸性、耐アルカリ性を付与することができる。

【0033】

前記エポキシ化合物としては、特に制限はなく、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルなどのモノグリシジルエーテル及びポリグリシジルエーテル、グリセロール誘導体、ペンタエリスリトール誘導体、ソルビトール誘導体、イソシアヌレート誘導体のエポキシ化合物が挙げられる。

前記エポキシ化合物の市販品としては、TCI社製のエチレングリコールジグリシジルエーテル及びトリグリシジルエーテルイソシアヌレート、エピオールE400(日油製)、デナコールEX313、デナコールEX411、デナコールEX614B(以上、ナガセケムテックス社製)が挙げられる。

【0034】

前記イソシアネート化合物としては、特に制限はなく、例えば、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等の芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレントリイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪環イソシアネート等が挙げられる。

【0035】

前記紫外線架橋型化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ビニル基含有化合物、アクリレート基含有化合物、メタクリレート基含有化合物などが挙げられ、具体的には、パラビニルフェノール、メチルアクリレート、アクリル酸、メチルメタクリレート、メタクリル酸等が挙げられる。

また、前記脱離基含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、テトラエチレングリコールジトシラート、クロロトリアジン誘導体などが挙げられる。

【0036】

本発明の前記結晶性ポリマー微孔性膜における架橋状態は、メタノール、水、DMF等の溶媒で抽出し、その抽出物の成分をNMR、IR等を用いて測定及び解析することで確認することができる。

また、架橋時に生成される結合をIR、NMR等で測定及び解析することで確認するこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0037】

< 結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法 >

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法は、半焼成フィルム形成工程、延伸工程、親水性ポリマー被覆工程を少なくとも含み、結晶性ポリマーフィルム作製工程、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

【0038】

- 結晶性ポリマーフィルム作製工程 -

結晶性ポリマーからなる未焼成の結晶性フィルムを製造する際に用いる結晶性ポリマー原料の種類としては、特に制限はなく、上述した結晶性ポリマーを好ましく用いることができる。これらの中でも、ポリエチレン又はその水素原子がフッ素原子に置換された結晶性ポリマーが使用され、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が特に好ましい。

原料として使用する結晶性ポリマーは、数平均分子量500～50,000,000のものが好ましく、1,000～10,000,000のものがより好ましい。

原料として使用する結晶性ポリマーとしては、ポリエチレンが好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレンを用いることができる。ポリテトラフルオロエチレンは、通常、乳化重合法により製造されたポリテトラフルオロエチレンを用いることができ、好ましくは乳化重合により得られた水性分散体を凝析することにより取得した微粉末状のポリテトラフルオロエチレンを使用する。

原料として使用するポリテトラフルオロエチレンの数平均分子量は、250万～1000万が好ましく、300万～800万がより好ましい。

前記ポリテトラフルオロエチレン原料としては、特に制限はなく、市場で販売されているポリテトラフルオロエチレン原料を適宜選択して使用してもよい。例えば、ダイキン工業株式会社製「ポリフロン・ファインパウダーF104U」などが好適に挙げられる。

【0039】

前記ポリテトラフルオロエチレン原料を押し出助剤と混合した混合物を作製し、これをペースト押し出して圧延することによりフィルムを調製するのが好ましい。押し出助剤としては、液状潤滑剤を用いることが好ましく、具体的にはソルベントナフサ、ホワイトオイルなどを例示することができる。前記押し出助剤としては、市場で販売されているエッソ石油株式会社製「アイソパー」などの炭化水素油を用いても構わない。前記押し出助剤の添加量は、結晶性ポリマー100質量部に対して、20質量部～30質量部が好ましい。

【0040】

ペースト押し出しは、通常50～80にて行うことが好ましい。押し出し形状については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、通常は棒状にするのが好ましい。押し出物は次いで圧延することによりフィルム状にする。圧延は、例えばカレンダーロールにより50m/分の速度でカレンダー掛けすることにより行うことができる。圧延温度は、通常50～70に設定することができる。その後、フィルムを加熱することにより押し出助剤を除去して結晶性ポリマー未焼成フィルムとすることが好ましい。このときの加熱温度は用いる結晶性ポリマーの種類に応じて適宜定めることができるが、40～400が好ましく、60～350がより好ましい。例えばテトラフルオロエチレンを用いる場合には、150～280が好ましく、200～255がより好ましい。加熱は、フィルムを熱風乾燥炉に通すなどの方法で行うことができる。このようにして製造される結晶性ポリマー未焼成フィルムの厚みは、最終的に製造しようとする結晶性ポリマー微孔性膜の厚みに応じて適宜調整することができ、後の工程で延伸を行う場合には、延伸による厚みの減少も考慮して調整することが必要である。

なお、結晶性ポリマー未焼成フィルムの製造に際しては、「ポリフロンハンドブック」（ダイキン工業株式会社発行、1983年改訂版）に記載されている事項を適宜採用することができる。

【0041】

- 半焼成フィルム形成工程 -

10

20

30

40

50

前記非対称加熱工程は、結晶性ポリマーからなるフィルムの一の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を形成した半焼成フィルムを形成する工程である。

ここで、前記半焼成とは、結晶性ポリマーをその焼成体の融点以上であり、かつ、その未焼成体の融点 + 15 以下の温度で加熱処理することを意味する。

また、本発明において、結晶性ポリマーの未焼成体とは、焼成の加熱処理をしていないものを意味する。また、結晶性ポリマーの融点とは、結晶性ポリマー未焼成体を示差走査熱量計により測定した際に現れる吸熱カーブのピークの温度を意味する。前記焼成体の融点及び未焼成体の融点は、結晶性ポリマーの種類や平均分子量等により変化するが、50 ~ 450 が好ましく、80 ~ 400 がより好ましい。

このような温度は、以下のように考えることができる。例えば、結晶性ポリマーがポリテトラフルオロエチレンである場合には、焼成体の融点が約324 で未焼成体の融点が約345 である。従って、半焼成体にするには、ポリテトラフルオロエチレンフィルムの場合、327 ~ 360 が好ましく、335 ~ 350 がより好ましく、例えば345 の温度に加熱する。半焼成体は、融点約324 のものと融点約345 のものが混在している状態である。

【0042】

前記半焼成は、結晶性ポリマーからなるフィルムの一の面（加熱面）を加熱して行う。これにより、厚み方向に非対称に加熱温度を制御することができ、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜を容易に製造することができる。

この場合、前記第1の面における平均孔径よりも平均孔径が小さい側の前記第2の面を加熱面とすることが好ましい。

また、結晶性ポリマーからなるフィルムの厚み方向の温度勾配としては、非加熱面と加熱面の温度差は30 以上が好ましく、50 以上であることがより好ましい。

【0043】

前記加熱方法としては、熱風を吹き付ける方法、熱媒に接触させる方法、加熱した材料に接触させる方法、赤外線を照射する方法、マイクロ波等電磁波による加熱など種々の方法が使用できる。前記加熱方法としては、特に制限はされないが、フィルムの表面に加熱物を接触させる方法、赤外線照射が特に好ましい。加熱物としては、加熱ロールを選択することが特に好ましい。加熱ロールであれば、工業的に流れ作業で連続的に半焼成を行うことができ、しかも温度制御や装置のメンテナンスも容易である。加熱ロールの温度は、上記の半焼成体にする際の温度に設定することができる。加熱ロールにフィルムを接触させる時間は、目的とする半焼成が十分に進行するのに必要な時間であり、通常30秒間~120秒間であり、好ましくは45秒間~90秒間であり、より好ましくは60秒間~80秒間である。

【0044】

前記赤外線照射としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記赤外線の一般的な定義は「実用赤外線」（人間と歴史社、1992年発行）を参考にすることができる。本発明において、前記赤外線とは、波長が0.74 μm ~ 1,000 μm の電磁波を意味し、そのうち波長が0.74 μm ~ 3 μm の範囲を近赤外線とし、波長が3 μm ~ 1,000 μm の範囲を遠赤外線とする。

本発明においては、半焼成フィルムの非加熱面と加熱面での温度差がある方が好ましいため、表層の加熱に有利な遠赤外線が好ましく使用される。

前記赤外線の装置の種類としては、目的の波長の赤外線が照射できれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、一般的に、近赤外線は電球（ハロゲンランプ）、遠赤外線はセラミック、石英、金属酸化面などの発熱体を用いることができる。

また、赤外線照射であれば、工業的に流れ作業で連続的に半焼成を行うことができ、しかも温度制御や装置のメンテナンスも容易である。また非接触であるため、クリーン、かつ毛羽立ちのような欠陥が生じることがない。

前記赤外線照射によるフィルム表面温度は、赤外線照射装置の出力、赤外線照射装置とフィルム表面の距離、照射時間（搬送速度）、雰囲気温度で制御でき、上記の半焼成体に

10

20

30

40

50

する際の温度に設定することができるが、327 ~ 380 が好ましく、335 ~ 360 がより好ましい。前記表面温度が、327 未満であると、結晶状態が変化せず、孔径制御ができなくなることがあり、380 を超えると、フィルム全体が溶融することにより過度に形状が変形したり、ポリマーの熱分解が生じることがある。

前記赤外線照射時間は、特に制限はなく、目的とする半焼成が十分に進行するのに必要な時間であり、30秒間~120秒間が好ましく、45秒間~90秒間がより好ましく、60秒間~80秒間が更に好ましい。

【0045】

前記半焼成フィルム形成工程における加熱は、連続的に行ってもよく、又は何度かに分割して間欠的に行ってもよい。

連続的にフィルムの加熱面を加熱する場合には、フィルムの加熱面と非加熱面とで温度勾配を保持するため、加熱面の加熱と同時に非加熱面を冷却することが好ましい。

前記非加熱面を冷却する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば冷風を吹き付ける方法、冷媒に接触させる方法、冷却した材料に接触させる方法、放冷による冷却等の種々の方法が使用でき、好ましくは、フィルムの非加熱面に冷却物を接触させることにより行う。冷却物としては、冷却物としては、冷却ロールを選択することが特に好ましい。冷却ロールであれば、加熱面の加熱と同様に、工業的に流れ作業で連続的に半焼成を行うことができ、しかも温度制御や装置のメンテナンスも容易である。冷却ロールの温度は、上記の半焼成体にする際の温度と差を生じさせるように設定することができる。冷却ロールにフィルムを接触させる時間は、目的とする半焼成が十分に進行するのに必要な時間であり、加熱工程と同時進行で行うことを前提とすると、通常30秒間~120秒間であり、好ましくは45秒間~90秒間であり、より好ましくは60秒間~80秒間である。

加熱ロール及び冷却ロールの表面材質は、一般に耐久性に優れるステンレス鋼とすることができ、特にSUS316を挙げることができる。本発明の製造方法では、フィルムの非加熱面を加熱及び冷却ロールに接触させることが好ましいが、該加熱及び冷却ロールよりも低い温度に設定されたローラーをフィルムの加熱面に接触させても構わない。例えば、常温に維持されたローラーをフィルム加熱面から圧接させて、フィルムを加熱ロールにフィットさせるようにしてもよい。また、加熱ロールに接触させる前又は後において、フィルムの加熱面をガイドロールに接触させても構わない。

また、前記非対称加熱工程を間欠的に行う場合にも、フィルムの加熱面を間欠的に加熱及び非加熱面を冷却して、非加熱面の温度上昇を抑制することが好ましい。

【0046】

- 延伸工程 -

半焼成したフィルムは、次いで延伸することが好ましい。延伸は、長手方向と幅方向の両方について行うことが好ましい。長手方向と幅方向について、それぞれ逐次延伸を行ってもよいし、同時に二軸延伸を行ってもよい。

長手方向と幅方向について、それぞれ逐次延伸を行う場合には、まず、長手方向の延伸を行ってから幅方向の延伸を行うことが好ましい。

前記長手方向の延伸倍率は、4倍~100倍が好ましく、8倍~90倍がより好ましく、10倍~80倍が更に好ましい。長手方向の延伸温度は、100 ~ 300 が好ましく、200 ~ 290 がより好ましく、250 ~ 280 が特に好ましい。

前記幅方向の延伸倍率は、10倍~100倍が好ましく、12倍~90倍がより好ましく、15倍~70倍が更に好ましく、20倍~40倍が特に好ましい。幅方向の延伸温度は、100 ~ 300 が好ましく、200 ~ 290 がより好ましく、250 ~ 280 が特に好ましい。

面積延伸倍率は、50倍~300倍が好ましく、75倍~280倍がより好ましく、100倍~260倍が更に好ましい。延伸を行う際には、予め延伸温度以下の温度にフィルムを予備加熱しておいてもよい。

【0047】

10

20

30

40

50

なお、延伸後に、必要に応じて熱固定を行うことができる。該熱固定の温度は、通常、延伸温度以上で結晶性ポリマー焼成体の融点未満で行うことが好ましい。

【0048】

- 親水性ポリマー被覆工程 -

前記親水性ポリマー被覆工程は、延伸された前記半焼成フィルムを前記親水性ポリマーで被覆する工程である。

前記親水性ポリマー被覆工程としては、前記半焼成フィルム（結晶性ポリマーの微孔性膜）を親水性ポリマーを含む組成液に浸漬する方法、前記半焼成フィルム（結晶性ポリマーの微孔性膜）に対して親水性ポリマーを含む組成液を塗布する方法等が挙げられる。

前記親水性ポリマー被覆工程を含む結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法によれば、紫外線レーザー及びArFレーザーの照射処理及び化学エッチング処理といった処理を行うことなく親水化処理することができ、効率的に親水性の前記結晶性ポリマー微孔性膜を製造することができ、かつ、親水性、濾過流量、及び濾過寿命に優れた前記結晶性ポリマー微孔性膜を製造することができる。

【0049】

前記親水性ポリマーを含む組成液に用いられる前記親水性ポリマーの溶媒としては、特に制限はなく、例えば、水、メタノール・エタノール・イソプロパノール・エチレングリコールなどのアルコール類、アセトン・メチルエチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン・ジオキサン・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

【0050】

また、前記浸漬乃至塗布後のフィルムに対して、アニール処理を行うことが好ましい。

前記アニール処理における温度としては、50 ~ 200 が好ましく、60 ~ 180 がより好ましく、70 ~ 160 が特に好ましい。

50 未満であると、アニールによるポリビニルアルコールの結晶化が促進しない、架橋反応が進まないなど、耐水性が失われるおそれがあり、200 を超えると、親水性ポリマーが分解するおそれがある。

【0051】

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、様々な用途に用いることができるが、特に、以下に説明する濾過用フィルタとして好適に用いることができる。

【0052】

(濾過用フィルタ)

本発明の濾過用フィルタは、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜を用いることを特徴とする。

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜を濾過用フィルタとして用いるときは、平均孔径が大きい第1の面（非加熱面）を濾過面（インレット）側として濾過を行う。即ち、ポアサイズの大きな表面側をフィルタの濾過面に使用する。このように、平均孔径が大きい第1の面（非加熱面）をインレット側として濾過を行うことにより、効率よく微粒子を捕捉することができる。

また、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は比表面積が大きいため、その表面から導入された微細粒子が最小孔径部分に到達する以前に吸着又は付着によって除かれる。したがって、目詰まりを起こしにくく、長期間にわたって高い濾過効率を維持することができる。

【0053】

本発明の濾過用フィルタは、差圧0.1 kg/cm²として濾過を行った時に、少なくとも5 ml/cm²・min以上の濾過が可能なものとすることができる。

本発明の濾過用フィルタの形状としては、ろ過膜をひだ折りするブリーツ型、ろ過膜をのり巻き状にするスパイラル型、円板状のろ過膜を積層させるフレーム・アンド・プレート型、ろ過膜を管状にするチューブ型などがある。これらの中でも、カートリッジあたりのフィルタのろ過に使用する有効表面積を増大させることができる点から、ブリーツ状に加工成形されていることが特に好ましい。

10

20

30

40

50

また、劣化したろ過膜を取り換える際にフィルターエレメントのみを取り換えるエレメント交換式フィルターカートリッジと、フィルターエレメントをろ過ハウジングと一体に加工しハウジングごと使い捨てるタイプにしたカプセル式のフィルターカートリッジとに分類される。

【0054】

ここで、図1はエレメント交換式のブリーツフィルターカートリッジエレメントの構造を示す展開図である。精密ろ過膜103は2枚の膜サポート102、104によってサンドイッチされた状態でひだ折りされ、集液口を多数有するコア105の廻りに巻き付けられている。その外側には外周カバー101があり、精密ろ過膜を保護している。円筒の両端にはエンドプレート106a、106bにより、精密ろ過膜がシールされている。エンドプレートはガスケット107を介してフィルターハウジング(不図示)のシール部と接する。ろ過された液体はコアの集液口から集められ、流体出口108から排出される。

10

【0055】

カプセル式のブリーツフィルターカートリッジを図2及び図3に示す。

図2はカプセル式フィルターカートリッジのハウジングに組込まれる前の精密ろ過膜フィルターエレメントの全体構造を示す展開図である。精密ろ過膜2は2枚のサポート1、3によってサンドイッチされた状態でひだ折りされ、集液口を多数有するフィルターエレメントコア7の廻りに巻き付けられている。その外側にはフィルターエレメントカバー6があり、精密ろ過膜を保護している。円筒の両端には上部エンドプレート4、下部エンドプレート5により、精密ろ過膜がシールされている。

20

図3は、フィルターエレメントがハウジングに組込まれて一体化されたカプセル式のブリーツフィルターカートリッジの構造を示す。フィルターエレメント10はハウジングベースとハウジングカバーよりなるハウジング内に組込まれている。下部エンドプレートはリング8を介してハウジングベース中心部にある集水管(不図示)にシールされている。液体は液入口ノズルからハウジング内に入り、フィルターメディア9を通過し、フィルターエレメントコア7の集液口から集められ、液出口ノズル14から排出される。ハウジングベースとハウジングカバーは通常溶着部17で液密に熱融着される。

【0056】

図2は、下部エンドプレートとハウジングベースとのシールをリングを介して行う事例を示しているが、下部エンドプレートとハウジングベースとのシールは熱融着や接着剤によって行われることもある。又はハウジングベースとハウジングカバーとのシールも熱融着の他に、接着剤を用いる方法も可能である。図1～図3は精密ろ過フィルターカートリッジの具体例であり、本発明はこれらの図に限定されるわけではない。

30

【0057】

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜を用いた濾過用フィルタは、このように濾過機能が高く長寿命であるという特徴を有することから、濾過装置をコンパクトにまとめることができる。従来の濾過装置では、多数の濾過ユニットを並列的に使用して濾過寿命の短さに対処していたが、本発明の濾過用フィルタを用いれば並列的に使用する濾過ユニットの数を大幅に減らすことができる。また、濾過用フィルタの交換期間も大幅に延ばすことができるため、メンテナンスにかかる費用や時間を節減できる。

40

【0058】

本発明の濾過用フィルタは、濾過が必要とされる様々な状況において使用することができ、気体、液体等の精密濾過に好適に用いられ、例えば、腐食性ガス、半導体工業で使用される各種ガス等の濾過、電子工業用洗浄水、医薬用水、医薬製造工程用水、食品水等の濾過、滅菌に用いられる。特に、本発明の濾過用フィルタは耐熱性及び耐薬品性に優れているため、従来の濾過用フィルタでは対応できなかった高温濾過や反応性薬品の濾過にも効果的に用いられる。

【実施例】

【0059】

50

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0060】

(実施例1)

<結晶性ポリマー微孔性膜の製造>

-半焼成フィルムの作製-

数平均分子量が620万のポリテトラフルオロエチレンファインパウダー(ダイキン工業株式会社製、「ポリフロン・ファインパウダーF104U」)100質量部に、押出助剤として炭化水素油(エッソ石油株式会社製、「アイソパー」)27質量部を加え、丸棒状にペースト押しを行った。これを、70℃に加熱したカレンダーロールにより50m/分の速度でカレンダー掛けして、ポリテトラフルオロエチレンフィルムを作製した。このフィルムを250℃の熱風乾燥炉に通して押出助剤を乾燥除去し、平均厚み100μm、平均幅150mm、比重1.55のポリテトラフルオロエチレン未焼成フィルムを作製した。

得られたポリテトラフルオロエチレン未焼成フィルムの一の面(加熱面)を345℃に加熱したロール(表面材質:SUS316)で1分間加熱して、半焼成フィルムを作製した。

【0061】

得られた半焼成フィルムを270℃にて長手方向に12.5倍にロール間延伸し、一旦巻き取りロールに巻き取った。その後、フィルムを305℃に予備加熱した後、両端をクリップで挟み、270℃で幅方向に30倍に延伸した。その後、380℃で熱固定を行った。得られた延伸フィルムの面積延伸倍率は、伸長面積倍率で260倍であった。

【0062】

-親水化-

濃度1.0質量%のPVA(クラレ社製RS2117、分子量;74,800)水溶液中に、予めエタノールを含浸させた上記延伸フィルムを浸漬し、引き上げた該微孔性膜を、大気下で、150℃10分間アニール処理を行った。その後、沸騰水に30分間浸漬及び洗浄を行い、乾燥させることで、親水性ポリテトラフルオロエチレンの非対称膜からなる、実施例1における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

【0063】

(実施例2)

<結晶性ポリマー微孔性膜の製造>

実施例1における親水化処理に代えて下記の親水化処理により親水化を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

【0064】

-親水化-

濃度1.0質量%のPVA(クラレ社製RS2117)水溶液中に、予めエタノールを含浸させた上記延伸フィルムを浸漬し、引き上げた該微孔性膜を、続いて、架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル2.0wt%/KOH0.20%水溶液に、浸漬させ、大気下で、150℃で10分間アニール処理を行った。その後、沸騰水に30分間浸漬・洗浄を行い、乾燥させることで、親水性ポリテトラフルオロエチレンの非対称膜からなる、実施例2における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

【0065】

(実施例3)

<結晶性ポリマー微孔性膜の製造>

実施例1における親水化処理に代えて下記の親水化処理により親水化を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、実施例3における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

【0066】

-親水化-

濃度1.0質量%のPVA(クラレ社製RS2117)水溶液中に、予めエタノールを

10

20

30

40

50

含浸させた上記延伸フィルムを浸漬し、引き上げた該微孔性膜を、続いて、架橋剤としてのジフェニルメタンジイソシアネート 0.5 wt% 溶液に、浸漬させ、大気下で、150 10 分間アニール処理を行った。その後、沸騰水に 30 分間浸漬・洗浄を行い、乾燥させることで、親水性ポリテトラフルオロエチレンの非対称膜からなる、実施例 3 における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

【0067】

(実施例 4)

< 結晶性ポリマー微孔性膜の製造 >

実施例 1 における親水化処理に代えて下記の親水化処理により親水化を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

10

【0068】

- 親水化 -

濃度 1.0 質量%のゼラチン(ニッピゼラチン社製)水溶液中に、予めエタノールを含浸させた上記延伸フィルムを浸漬し、引き上げた該微孔性膜を、浸漬させ、大気下で、100 10 分間アニール処理を行い、親水性ポリテトラフルオロエチレンの非対称膜からなる、実施例 4 における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

【0069】

(比較例 1)

- 結晶性ポリマー微孔性膜の作製 -

実施例 1 において、親水化処理を行わない以外は、実施例 1 と同様にして、ポリテトラフルオロエチレンの非対称膜からなる、比較例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

20

【0070】

(比較例 2)

濃度 1.0 質量%の PVA (クラレ社製 RS2117) 水溶液中に、予めエタノールを含浸させたポリテトラフルオロエチレン微孔性膜(ジャパングアテックス製: 対称膜)を浸漬し、引き上げた該微孔性膜を、大気下で、150 10 分間アニール処理を行った。その後、沸騰水に 30 分間浸漬及び洗浄を行い、乾燥させることで、親水性ポリテトラフルオロエチレンの対称膜からなる、比較例 2 における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

30

【0071】

(比較例 3)

濃度 1.0 質量%の PVA (クラレ社製 RS2117) 水溶液中に、予めエタノールを含浸させたポリテトラフルオロエチレン微孔性膜(ジャパングアテックス製: 対称膜)を浸漬し、引き上げた該微孔性膜を、続いて、架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル 2.0 wt% / KOH 0.20% 水溶液に、浸漬させ、大気下で、150 10 分間アニール処理を行った。その後、沸騰水に 30 分間浸漬・洗浄を行い、乾燥させることで、親水性ポリテトラフルオロエチレンの対称膜からなる、比較例 3 における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

【0072】

(比較例 4)

濃度 1.0 質量%の PVA (クラレ社製 RS2117) 水溶液中に、予めエタノールを含浸させたポリテトラフルオロエチレン微孔性膜(ジャパングアテックス製: 対称膜)を浸漬し、引き上げた該微孔性膜を、続いて、架橋剤としてのジフェニルメタンジイソシアネート 0.5 wt% 溶液に、浸漬させ、大気下で、150 10 分間アニール処理を行った。その後、沸騰水に 30 分間浸漬・洗浄を行い、乾燥させることで、親水性ポリテトラフルオロエチレンの対称膜からなる、比較例 4 における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

40

【0073】

(比較例 5)

- 結晶性ポリマー微孔性膜の製造 -

50

実施例 1 における親水化処理に代えて下記の親水化処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、親水性ポリテトラフルオロエチレンの非対称膜からなる、比較例 5 における結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

- 親水化 -

濃度 0.03 質量%の過酸化水素水中に、予めエタノールを含浸させた上記延伸フィルムを浸漬し(液温: 40)、20 時間後に引き上げた該微孔性膜の上方から、フルエンス 25 mJ / cm² / パルス、照射量 10 J / cm² の条件下で、ArF エキシマレーザー光 (193 nm) を照射して、過酸化水素水による親水化処理を行った。以上により、親水性ポリテトラフルオロエチレンの非対称膜からなる、比較例 5 の結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

10

【0074】

(比較例 6)

- 結晶性ポリマー微孔性膜の製造 -

比較例 5 において、濃度 0.03 質量%の過酸化水素水の代わりに濃度 0.179 質量%のメチルエチルケトン水溶液を用いた以外は、比較例 5 と同様にして、親水性ポリテトラフルオロエチレンの非対称膜からなる、比較例 6 の結晶性ポリマー微孔性膜を製造した。

【0075】

< 親水性の評価 >

実施例 1~4 及び比較例 1~6 における結晶性ポリマー微孔性膜について、以下のよう

20

に親水性を評価した。親水性の評価は、特許第 3075421 号公報に記載の評価方法を参考に行った。具体的には、高さ 5 cm のところから水滴をサンプル表面に落とし、水滴が吸収されるまでにかかる時間を測定し、この測定結果に対し、下記判断基準に基づいて親水性の評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

A : 1 秒以内に吸収

B : 自然に吸収

C : 加圧してのみ吸収あるいは、吸収されないが接触角は減少

D : 吸収されない。即ち、水を撥ねる。

なお、前記 D 評価は、多孔性フッ素樹脂材料 (ポリテトラフルオロエチレン) に特有であり、親水性が付与されていない状態を示す。

30

【0076】

< 濾過テスト >

次に、実施例 1~4 及び比較例 1~6 における結晶性ポリマー微孔性膜について、下記の濾過テストを行った。

まず、ポリスチレンラテックス (平均粒子サイズ 1.5 μm) を 0.01 質量%含有するテスト用水溶液を、差圧 10 kPa として、濾過し、目詰まりが生ずるまでの透過量を下記表 1 に示す。

【0077】

【表 1】

	親水性	濾過テスト[mL/cm ²]
実施例1	B	120
実施例2	A	198
実施例3	A	187
実施例4	A	105
比較例1	D	測定不能
比較例2	B	31
比較例3	A	68
比較例4	A	54
比較例5	C	13
比較例6	C	15

10

なお、上記表 1 中、「測定不能」で示される評価は、テスト用水溶液を濾過できないことを示す。

20

【0078】

上記表 1 の親水性の結果から、実施例 1 ~ 4、比較例 2 ~ 4 における結晶性ポリマー微孔性膜は、親水性があり、比較例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜は、親水性が全くなく、比較例 5、6 における結晶性ポリマー微孔性膜は、わずかに親水化した程度であった。

【0079】

また、上記表 1 における濾過テストの結果に関し、比較例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜は、親水性がなく、測定不能であった。また、比較例 2 ~ 6 における結晶性ポリマー微孔性膜は、水の透過量が、いずれも 100 mL/cm² を超えなかった。

これに対し、実施例 1 ~ 4 における結晶性ポリマー微孔性膜は、水の透過量が 100 mL/cm² 以上であり、濾過寿命（濾過流量）が大幅に改善されることが分かった。

30

なお、前記濾過テストは、親水化処理として、イソプロパノールによるプレ親水化処理を行うことなく、実施されたものであり、該濾過テストの結果から、実施例 1 ~ 4 における結晶性ポリマー微孔性膜自体により長濾過寿命（高濾過流量）を達成することができることが理解される。

【0080】

<耐水性の評価>

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 6 における結晶性ポリマー微孔性膜に対し、200 mL の水を 100 kPa の圧力条件下で通す過程を 5 回繰り返した。乾燥は、1 回通すごとに行なった。

40

耐水性の評価は、以上の過程を経た実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 6 における結晶性ポリマー微孔性膜に対し、前記親水性の評価における判断基準（A ~ D）に基づき評価することで行った。結果を下記表 2 に示す。

【0081】

<耐酸性の評価>

耐酸性の評価は、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 6 における結晶性ポリマー微孔性膜を、1 N 塩酸水溶液に 80 の温度条件下で 5 時間浸漬させた後、前記親水性の評価における判断基準（A ~ D）に基づき評価することで行った。結果を下記表 2 に示す。

【0082】

<耐アルカリ性の評価>

50

耐酸性の評価は、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 6 における結晶性ポリマー微孔性膜を、1 N 水酸化ナトリウム水溶液に 80 の温度条件下で 5 時間浸漬させた後、前記親水性の評価における判断基準 (A ~ D) に基づき評価することで行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 2】

	耐水性	耐酸性	耐アルカリ性
実施例1	B	C	C
実施例2	A	A	A
実施例3	A	C	B
実施例4	D	C	C
比較例1	-	-	-
比較例2	C	D	D
比較例3	A	A	A
比較例4	A	C	C
比較例5	-	-	-
比較例6	-	-	-

10

20

なお、上記表 2 中、「 - 」で示される評価は、親水性に乏しいため、評価できなかったことを示す。

【 0 0 8 4 】

上記表 2 の結果に関し、架橋剤による架橋処理を行わない実施例 1、比較例 2 における結晶性ポリマー微孔性膜は、耐水性・耐酸性・耐アルカリ性が十分でなく、架橋剤によりイソシアネート架橋を行った実施例 3、比較例 4 における結晶性ポリマー微孔性膜は、耐酸性・耐アルカリ性が付与されなかった。

これに対して、架橋剤によりエーテル架橋を行った実施例 2、比較例 3 における結晶性ポリマー微孔性膜は、優れた耐酸性及び耐アルカリ性を示した。

30

また、親水性ポリマーとしてポリビニルアルコールを用いた実施例 1 ~ 3 は、優れた耐水性を示した。

【 0 0 8 5 】

< S E M による形状評価 >

結晶性ポリマー微孔性膜の平均孔径は、S E M 等の電子顕微鏡により観察することで測定することができる。

実施例 1 及び比較例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜を膜の長手方向に沿って裁断し、膜の厚み方向における裁断面を S E M により観察した。

この裁断面における形状の容易な理解のために、図 4 A 及び図 4 B に示す模式図を用いて説明する。

40

図 4 A は、比較例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。該比較例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜の第 1 の面 (非加熱面) における (平均) 孔径を d_1 とし、第 2 の面 (加熱面) における (平均) 孔径を d_2 としたとき、観察した S E M 像における d_1 と d_2 との比、 d_1 / d_2 は、1.5 であった。

図 4 B は、実施例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。該実施例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜の第 1 の面 (非加熱面) における (平均) 孔径を d_1' とし、第 2 の面 (加熱面) における (平均) 孔径を d_2' としたとき、観察した S E M 像における d_1' と d_2' との比、 d_1' / d_2' は、1.8 であった。

50

【 0 0 8 6 】

この実施例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜の d_1' / d_2' ($= 18$) と、比較例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜における d_1 / d_2 ($= 15$) との比較から理解されるように、実施例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜においては、比較例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜に比べ、第 1 の面 (非加熱面) における平均孔径と、第 2 の面 (加熱面) における平均孔径との比を大きくとることができている。

この結果は、SEM 像観察前の予想に反し、結晶性ポリマー 50 の平均孔径が第 1 の面から第 2 の面に向かって平均孔径が連続的に変化することに加え、親水性ポリマーを用いた親水化処理後における親水性の被覆部 55 の厚みが、第 1 の面から第 2 の面に向かって厚みが減少する方向に連続的に変化することに基づくものである。

このような結果から、実施例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜においては、親水性に優れることに加え、第 1 の面 (非加熱面) における平均孔径と、第 2 の面 (加熱面) における平均孔径との比を大きくとることができるので、目詰まりまでの濾過寿命 (濾過流量) を改善することができることが明らかになった。

【0087】

(実施例 5)

- フィルターカートリッジ化 (濾過フィルター) -

ポリプロピレン不織布 2 枚の間に、実施例 1 における結晶性ポリマー微孔性膜を挟み、ひだ幅 10.5 mm にブリーツし、その 138 山分のひだをとって円筒状に丸め、その合わせ目をインパルスシーラーで溶着した。円筒の両端 2 mm ずつを切り落とし、その切断面をポリプロピレン性のエンドプレートに熱溶着してエレメント交換式のフィルターカートリッジに仕上げ、実施例 5 における濾過フィルターを製造した。

実施例 5 における濾過フィルター (フィルターカートリッジ) は、内蔵する結晶性ポリマー微孔性膜が親水性であるため、水系の処理において煩雑なプレ親水化処理が不要である。また、結晶性ポリマーを用いているため耐溶剤性に優れる。更に孔部が非対称構造を有するため、大流量かつ目詰まりを起こしにくく長寿命であった。

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜及びこれを用いた濾過用フィルタは、長期間にわたって効率よく微粒子を捕捉することができ、粒子捕捉能の耐擦過性が向上し、耐熱性及び耐薬品性に優れているため、濾過が必要とされる様々な状況において使用することができ、気体、液体等の精密濾過に好適に用いられ、例えば、腐食性ガス、半導体工業で使用される各種ガス等の濾過、電子工業用洗浄水、医薬用水、医薬製造工程用水、食品水等の濾過、滅菌、高温濾過、反応性薬品の濾過などに幅広く用いることができる。

【符号の説明】

【0089】

- | | |
|----|---------------|
| 1 | 一次側サポート |
| 2 | 精密ろ過膜 |
| 3 | 二次側サポート |
| 4 | 上部エンドプレート |
| 5 | 下部エンドプレート |
| 6 | フィルターエレメントカバー |
| 7 | フィルターエレメントコア |
| 8 | リング |
| 9 | フィルターメディア |
| 10 | フィルターエレメント |
| 11 | ハウジングカバー |
| 12 | ハウジングベース |
| 13 | 液入口ノズル |
| 14 | 液出口ノズル |
| 15 | エアベント |

10

20

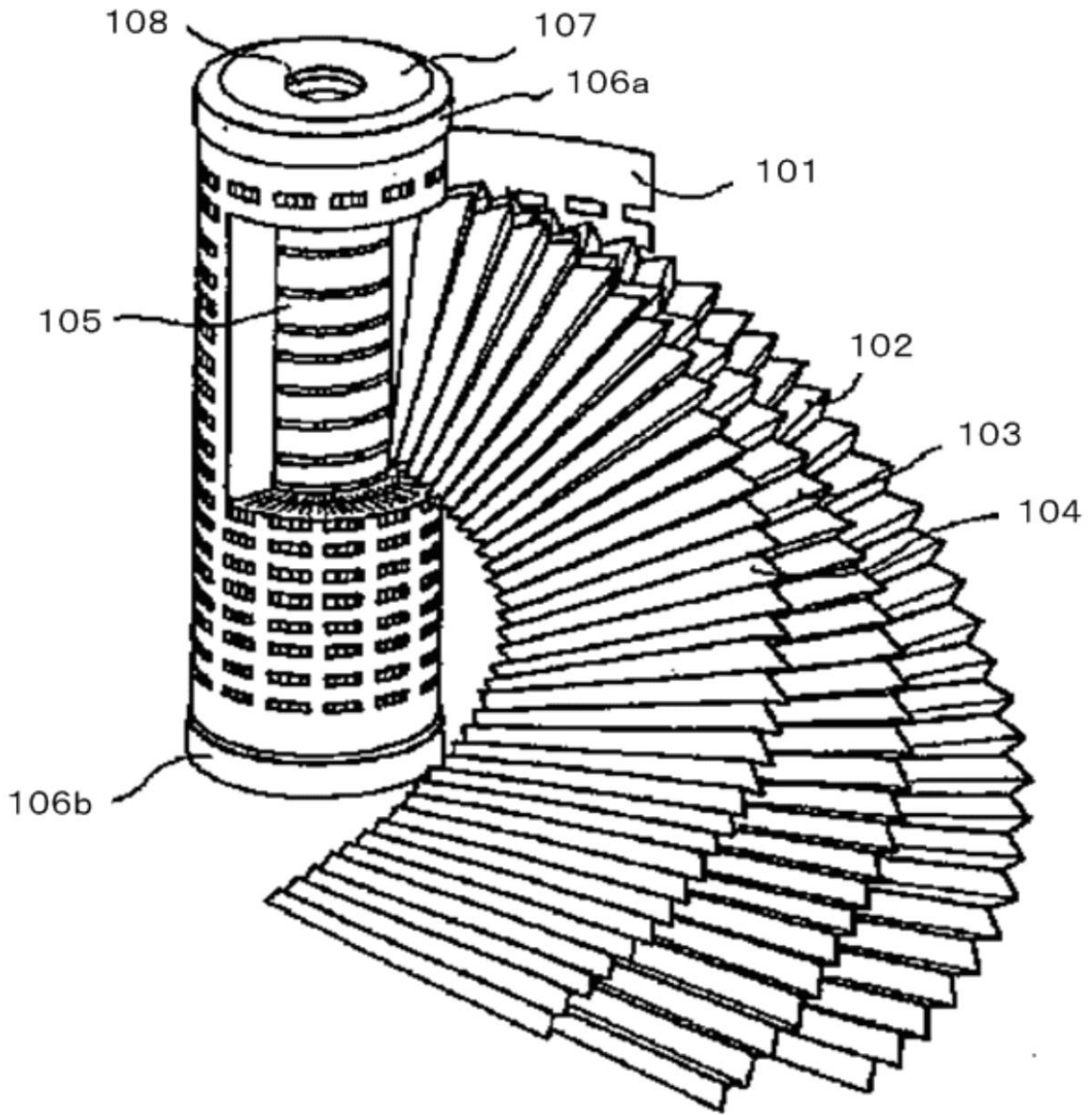
30

40

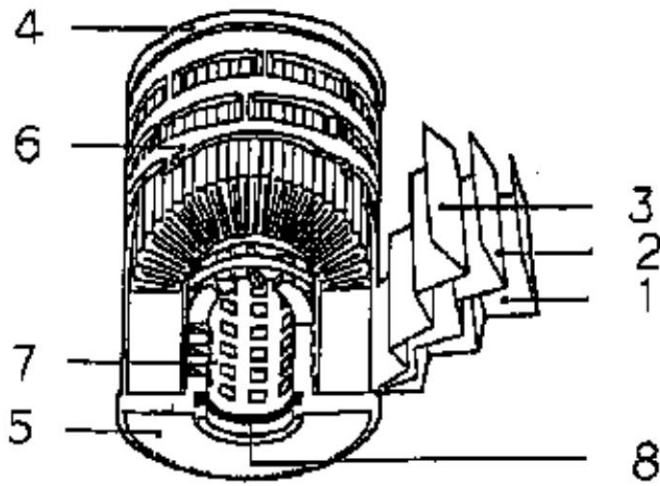
50

1 6	ドレン	
1 7	溶着部	
5 0	結晶性ポリマー	
5 5	親水性ポリマーの被覆部	
1 0 1	外周カバー	
1 0 2	膜サポート	
1 0 3	精密ろ過膜	
1 0 4	膜サポート	
1 0 5	コア	
1 0 6 a、1 0 6 b	エンドプレート	
1 0 7	ガasket	
1 0 8	液体出口	

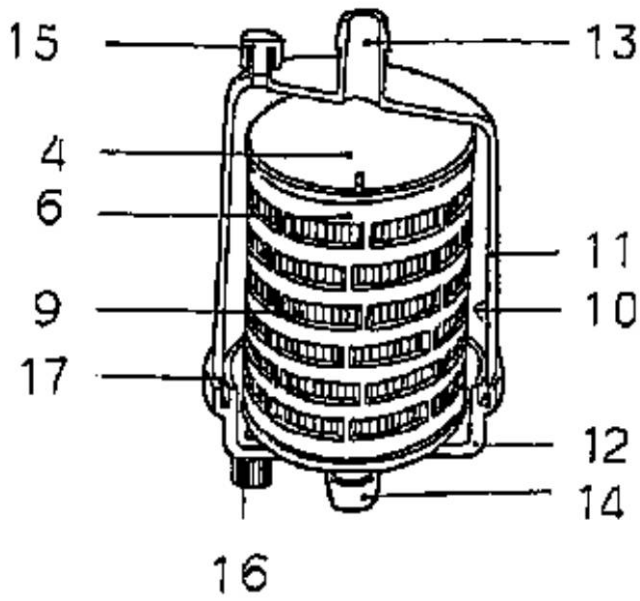
【図1】



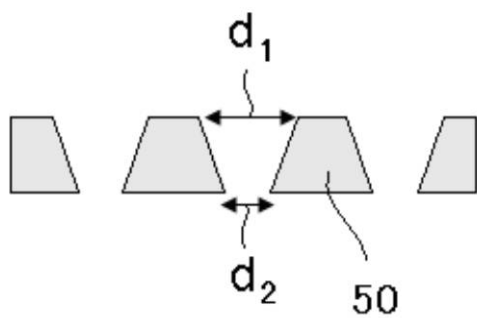
【 図 2 】



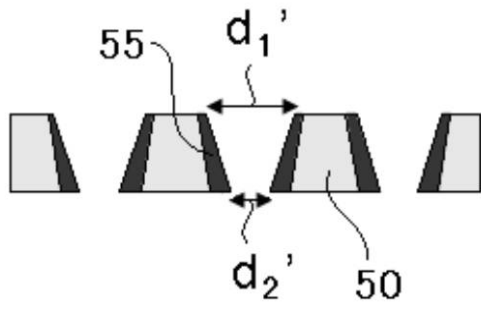
【 図 3 】



【 図 4 A 】



【 図 4 B 】



フロントページの続き

(72)発明者 西田 伸洋

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4D006 GA07 HA21 HA61 HA74 HA91 MA02 MA03 MA10 MA21 MA25
MA31 MB01 MB09 MB12 MC11 MC22 MC23 MC24 MC28 MC30X
MC33X MC45 MC47 MC48 MC54 MC85 MC87 MC88 NA35 NA36
NA44 NA46 NA60 NA62 PA01 PB02 PB18 PC01 PC11 PC41
PC42
4F074 AA39 CA01 CC02Y CE15 CE16 CE54 CE84 DA43