

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B01D 71/36	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/16802 (43) 国際公開日 1994年8月4日 (04.08.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00080 (22) 国際出願日 1994年1月21日 (21. 01. 94) (30) 優先権データ 特願平5/9797 1993年1月25日 (25. 01. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 田中 修 (TANAKA, Osamu) [JP/JP] 楠見智男 (KUSUMI, Toshio) [JP/JP] 浅野 純 (ASANO, Jun) [JP/JP] 山本勝年 (YAMAMOTO, Katsutoshi) [JP/JP] 井上 治 (INOUE, Osamu) [JP/JP] 茶園伸一 (CHAEN, Shinichi) [JP/JP] 浦岡伸樹 (URAOKA, Nobuki) [JP/JP] 田丸眞司 (TAMARU, Shinji) [JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル青山特許事務所 Osaka, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, RU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: POLYTETRAFLUOROETHYLENE POROUS FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME (54) 発明の名称 ポリテトラフルオロエチレン多孔膜およびその製造方法 (57) Abstract A polytetrafluoroethylene porous film which is suitable for trapping suspended fine particles in a gas such as air usable in a clean room widely used in a semi-conductor industry and so forth and is superior as an air filter having a small pressure loss, and a method for manufacturing a polytetrafluoroethylene porous film having an average pore diameter ranging from 0.2 to 0.4 μm and a pressure loss of 20 to 50 mm H ₂ O when allowing air to permeate it at a flow rate of 5.3 cm/sec by stretching a non-baked polytetrafluoroethylene body in two axial directions at a specific temperature.		

(57) 要約

半導体工業などのクリーンルームで使用される空気などの気体中の浮遊微粒子の捕獲に適し、圧力損失の小さいエアフィルター等として優れたポリテトラフルオロエチレン多孔膜を提供する。

ポリテトラフルオロエチレン未焼成体を特定温度で二軸方向に延伸することにより、平均孔径が0.2~0.4 μm であり、かつ5.3 cm/秒の流速で空気を透過させる時の圧力損失が20~50 mmH₂Oであるポリテトラフルオロエチレン多孔膜を製造する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM アルメニア	CZ チェッコ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NZ ニュージーランド
AT オーストリア	DE ドイツ	KR 大韓民国	PL ポーランド
AU オーストラリア	DK デンマーク	KZ カザフスタン	PT ポルトガル
BB バルバドス	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	RO ルーマニア
BE ベルギー	ES スペイン	LK スリランカ	RU ロシア連邦
BF ブルキナ・ファソ	FI フィンランド	LT リトアニア	SD スーダン
BG ブルガリア	FR フランス	LU ルクセンブルグ	SE スウェーデン
BJ ベナン	GA ガボン	LV ラトヴィア	SI スロヴェニア
BR ブラジル	GB イギリス	MC モナコ	SK スロヴァキア共和国
BY ベラルーシ	GE グルジア	MD モルドバ	SN セネガル
CA カナダ	GN ギニア	MG マダガスカル	TD チャード
CF 中央アフリカ共和国	GR ギリシャ	ML マリ	TG トーゴ
CG コンゴ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TJ タジキスタン
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	TT トリニダードトバゴ
CI コート・ジボアール	IT イタリア	MW マラウイ	UA ウクライナ
CM カメルーン	JP 日本	NE ニジェール	US 米国
CN 中国	KE ケニア	NL オランダ	UZ ウズベキスタン共和国
CS チェコスロヴァキア	KG キルギスタン	NO ノルウェー	VN ヴィエトナム

明細書

ポリテトラフルオロエチレン多孔膜およびその製造方法

技術分野

本発明は、ポリテトラフルオロエチレン(以下、「PTFE」という)多孔膜およびその製法に関し、さらに詳しくは半導体工業などのクリーンルームや精密電子機器、各種薬品、生化学的物品の製造設備等の内部雰囲気を清浄化するためのエアフィルター濾材、特にULPAフィルター用濾材及び液体用フィルターとして優れた新規なPTFE多孔膜およびその製法に関する。

背景技術

最近の半導体工業、精密工業、バイオテクノロジーなどその製造工程において完全清浄空気や高度に清浄化された薬液の必要性が強くなっている。特に半導体工業において近來の高集積化に伴い微細な粒子の除去等、装置内部の雰囲気を高度に清浄化することが要請される。清浄空気については今日エアフィルターを用い空気などを循環させ濾過することで得られている。又特に半導体工業分野で使用される薬液についても同様に高度に清浄化することが要請され、フィルターを用い循環させ濾過することで行われている。

この目的で使用されるフィルターは従来から種々のものが提案され実用化されている。特にエアフィルターについて今日最も多く使用されているものとしてガラス繊維にバインダーを加えて抄紙した濾材がある。しかし、このような濾材にはいくつかの欠点がある。例えば濾材中の付着小繊維の存在、又は加工による折り曲げ時の自己発塵の発生、フッ酸などのある種の化学薬品と接触するとガラス及びバインダーの劣化により発塵することなどである。

これらの問題を解決するために合成繊維のエレクトレット濾材(特開昭54-53365号公報参照)を用いることが提案されているがエレクトレット濾材は微粒子が濾材に捕集されると静電気力が隠蔽されその効果がなくなり捕集効果が悪化することが示されている(第11回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会153~156頁)。そこで、これらの欠点を防ぎ、清浄空間を得るための手段としてポリテトラフルオロエチレン(以後PTFEと略す)の延伸多孔膜を補助手段として用いることが提案されている(特公平4-10364号公報及び特開平2-284614号公報)。

これらの提案では、圧力損失の増大を防ぐために孔径1 μm 以上のPTFE多孔膜を使用している。なお、この提案などで見られる孔径よりも小さな浮遊粒子を捕集できるとされる理由は次の様な理論である。

流体中の粒子の除去メカニズムには次の主要メカニズムがあるとされている(ドムニク・ハンター・フィルターズ・リミテッド(Domnick Hunter Filters Limited)カタログ参照):

1)直接遮断:比較的大きな粒子はマイクロ・ファイバーによって遮断され、あたかもふるいにかけてるように除去されるメカニズム。

2)慣性衝突:粒子がマイクロ・ファイバーの間の曲りくねった通り道を通過する際、気体ほどには迅速に方向転換できず、結局マイクロ・ファイバーに衝突し付着するメカニズム。

3)拡散/ブラウン運動:非常に小さい粒子は分子間力や静電気に支配され、気体中を螺旋状に回転運動する結果、見掛けの径が大きくなり、慣性衝突と同様に、マイクロ・ファイバーに付着するメカニズム。

4)エレクトレット繊維の電荷捕集のメカニズムで除去される。

しかし、特開平2-284614号公報に記載されたデータが示すよう

に、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を完全に除去できるものでないことがわかる。

一般に微細粒子を捕集して捕集効率を高めるには孔径の小さい微細孔組織とすることが必要であるが、微細孔組織とすると必然的に圧力損失が大きくなり運転操業費が高価なものとなる。圧力損失を大きくしないためには濾材の厚みを薄くすることが考えられる。

P T F E 延伸多孔膜において薄い膜を作製する方法は大きく2つある。1つは延伸する前のフィルムの厚みを薄くする。もう1つは延伸倍率を大きくすることである。延伸する前のフィルムは一般にペースト押出し、圧延で作製するため工業的に利用できるフィルムの厚みはせいぜい $30\text{ }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ までで品質及び歩留りを考えると $100\text{ }\mu\text{m}$ ～ $200\text{ }\mu\text{m}$ の厚みのフィルムを使わざるを得ない。したがって延伸する前のフィルムの厚みを薄くすることは困難でフィルムの厚みを薄くするには延伸倍率を大きくするしかない。

延伸したP T F E 多孔膜を用いて微細粒子を捕集する試みは、特公昭56-17216号公報に開示されている。しかしながら同公報第6頁第11欄第23行以下によれば「第1図には単軸方向の伸張効果が示されているが、二軸方向における伸張でまた全方向における伸張で、同じような小繊維形成が前記方向に生じ、くもの巣様の或は交さ結合された形状が生成され、それに付随して強さが増大される。重合体の結節と小繊維との間の空所が数と大きさを増大するので多孔率もまた増大する」と記述されているように延伸倍率を大きくするとフィルムの厚みが小さくなるのに伴って孔径が大きくなってしまい、圧力損失は小さくなくても同時に捕集効率も低下する。

以上のように孔径が小さく、従って、捕集効率が高く、かつ圧力損失の小さいフィルターを製造するのは従来の技術では困難と考えられていた。

発明の概要

本発明は、微小孔径で、しかも圧力損失の小さいP T F E多孔膜を提供することを目的とする。

本発明はまた、微少孔径で、しかも圧力損失の小さいP T F E多孔膜の製造方法を提供することをも目的とする。

さらには本発明は、超微粒子の捕集性能の向上したフィルター濾材を提供することをも目的とする。

本発明は、ポリテトラフルオロエチレン未焼成体を二軸方向に延伸してなるポリテトラフルオロエチレン多孔膜であって、平均孔径が $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であり、かつ 5.3 cm/秒 の流速で空気を透過させる時の圧力損失が $20 \sim 50 \text{ mmH}_2\text{O}$ であることを特徴とするP T F E多孔膜を要旨とする。本発明をエアフィルターとして用いると気体中に浮遊する $0.1 \mu\text{m}$ 以上のダストを99.9999%以上捕集することができる。

本発明はまた、ポリテトラフルオロエチレンパウダーをペースト押出し、圧延することにより得られるポリテトラフルオロエチレン未焼成テープを、長手方向に $250 \sim 320^\circ\text{C}$ の温度で延伸し、その後幅方向に $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で延伸することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法をも要旨とする。

本発明のP T F E多孔膜はそのままでも使用できるが他の低圧力損失多孔質材(補強材)とラミネートして補強することが好ましい。ラミネートしたP T F E多孔膜は取扱い性が向上し、ブリーツ状等に加工して使用することが容易となる。以下本発明を製造例を含めて詳細に説明する。

図面の簡単な説明

図1はP T F E膜の長手方向の延伸装置の模式図を示す。図1において1はフィルム巻出ロールを、2は巻取ロールを、3, 4, 5, 6, 7, 8, 9は

ロールを、10はヒートセットロールを、11は冷却ロールを、および12はロールをそれぞれ示す。

図2はPTFE膜の巾方向の延伸装置およびラミネート装置の模式図を示す。図2において13はフィルム巻出ドラムを、14は巻出制御機構を、15は予熱オーブンを、16は幅方向延伸オーブンを、17は熱固定オーブンを、18, 19はラミネートロールを、19は加熱ロールを、20は巻取制御機構を、21はフィルム幅方向延伸フィルム巻取ドラムを、および22, 23は不織布取付ドラムをそれぞれ示す。

発明の詳細な記述

PTFE延伸多孔膜の製造にはまずPTFE乳化重合水性分散体を凝析して製造したファインパウダーにソルベントナフサ、ホワイトオイルなどの液状潤滑剤を添加し棒状にペースト押出しを行う。その後このペースト押出物を圧延し、PTFE未焼成テープを得る。このような方法で製造したテープの厚みは最小でも30～50 μ mであり、品質及び歩留りを考えると100～200mmの厚みとなる。本発明の特徴の一つは工業的に生産性に支障のない厚み200mm程度の延伸前フィルムを用いることができることである。

次にこのテープをまずテープの長手方向に延伸し次に幅方向へ延伸する。この様にPTFE未焼成テープの延伸は2工程で行われる。この2工程の延伸条件を検討した結果延伸倍率が大きくなっても孔径は大きくならないという従来とは異なる現象を驚くべきことに見出したのである。

長手方向の延伸については延伸温度が重要である。長手方向の延伸温度が低いと次の幅方向延伸によって延伸倍率とともに孔径が大きくなりエアフィルター濾材として良好なものが得られない。長手方向の延伸温度については250℃～320℃、好ましくは300℃近傍で行えば次の幅方向

延伸工程で延伸倍率が大きくなっても孔径は大きくならない。

幅方向の延伸についても延伸温度が重要である。幅方向の延伸温度が高いと孔径が大きくなってしまう。そのため幅方向の延伸温度としては100℃～200℃、好ましくは150℃～200℃で行うと孔径が小さいものができる。延伸温度が低すぎると延伸性が悪くなり圧力損失を低くするまで延伸ができなくなってしまう。

延伸倍率については、延伸倍率が低ければ小孔径、高捕集効率の濾材が容易に提供できるが圧力損失が高く実用的ではない。すなわち一般に高性能エアフィルターとして用いられるULPAフィルターを例にとるとその定格風量は初期圧損25.4mmH₂Oで17m³/分であり、この時濾材の圧力損失を考えると5.3cm/秒の透過速度で50mmH₂O以下にしないと折込み等考慮しないかぎり達成はむずかしい。

本発明では延伸倍率が少なくとも長手方向、幅方向をトータルして100倍以上であれば実用的に使用できる圧力損失となること、すなわち濾材の圧力損失が5.3cm/秒の透過速度で50mmH₂O以下となることがわかった。

延伸後の熱固定処理はPTFEの融点以上で行うと孔径が大きくなり目的とする濾材が得られないためPTFEの融点以上での熱固定処理は行わない。

熱固定処理が行われていないPTFE延伸多孔膜はそのままでも使用できるが張力がかからないフリーな状態ではすぐに収縮してしまい取扱性が悪い。この問題は補強用多孔質材料をラミネートすることで解決できる。

補強用多孔質材料としては不織布、織布、メッシュ、その他の多孔質材が使用できる。補強材の材質としてはオレフィン(例えばポリエチレン、ポリプロピレンなど)、ナイロン、ポリエステル、アラミド、又はこれら

を複合したもの(例えば芯／鞘構造の繊維からなる不織布、低融点材料と高融点材料の2層不織布など)更にフッ素系多孔質材が例示できる。とりわけ芯／鞘構造の繊維からなる不織布、低融点材料と高融点材料の2層不織布などが好ましい。この様な補強材はラミネート時に収縮しない。またこの様な補強材をラミネートしたPTFE多孔膜は特にULPA/HEPAフィルターとして加工しやすく、フィルターエレメントにする際に折込みピッチが増やせる。粒子捕集メカニズムは前述したが粒子を確実に捕集する為には平均孔径の小さいものが好ましいことは言うまでもない。

ラミネートの態様は、PTFE多孔膜の片面又は両面にラミネートしてよいが、片面ラミネートではPTFEに機械的な損傷を受けやすく両面にラミネートする方がより好ましい。ラミネートの方法は既知の方法の中から適宜選択すればよく補強材の一部を溶融して行う熱圧着、ポリエチレン、ポリエステル、PFAなどの粉末を接着材として用いる熱圧着、ホットメルト樹脂を用いる熱圧着などが好ましい。補強用多孔質材をラミネートする場合、一度PTFE延伸多孔膜を巻取ってから行うのは、低強度や収縮のため困難であるため、幅方向に延伸し、巻取るまでにラミネートすることが好ましい。

本発明のPTFE多孔膜は、エアフィルターとして使用できるだけでなく、液体用フィルターとしても使用できる。液体用フィルターとして使用する場合、現在一般に使用されている同じ孔径のPTFE多孔膜濾材に比べ透過流量が10倍以上大きくなりしたがって液体の大量濾過処理もしくは動力費を低減させて濾過処理を行うことが可能となる。さらに本発明のPTFE多孔膜を隔壁として液体を気化させた場合、液体中の微粒子を除去した清澄なガス体を得ることができる。そのような具体的な用途の一例はクリーンな加湿器の隔膜である。

さらに本発明によれば、非常に薄いP T F E多孔膜を工業的に生産することができ、本発明のP T F E多孔膜は撥水性を必要とする用途や通気性を必要とする用途に使用できる。

実施例

実施例 1

数平均分子量が580万で、示差走査熱量計(D S C)の昇温速度が10℃/分のときの結晶融解図上の吸熱ピークが345℃で330℃付近にショルダーを示さず、コーモノマーを含まないP T F Eファインパウダーをまず準備した。上記P T F Eファインパウダー100重量部に押出し助剤として炭化水素油(エッソ石油社製「アイソパーM」)25重量部を加えシリンダー内径130mm、押出金型ダイス内径16mmの押出機により丸棒のペースト押出しを行い、これを70℃に加熱したカレンダーロールにより28m/分の速度でカレンダー掛けしてテープとした。このテープを250℃の熱風乾燥炉に通し押出し助剤を乾燥除去し、平均厚み200μm、平均幅180mmのP T F E未焼成テープを作製した。この未焼成テープを第1図に示す装置により延伸した。すなわちテープ巻出しロール1から未焼成テープをロール3,4を介してロール6,7に送り、ここでカレンダーと同方向(長手方向と呼ぶ)へ10倍に延伸した。幅方向の収縮があり正味の面積はほぼ9倍に拡大された。延伸されたフィルムはロール8,9,10,11及びロール12を介して巻取りロール2に巻取った。この時の延伸条件は次の通りであった。

ロール6:ロール表面温度300℃,周速度1.1m/分

ロール7:ロール表面温度300℃,周速度11m/分

ロール6とロール7の接点間距離:70mm

延伸速度:238%/秒

続いてこの長手方向延伸フィルムをフィルムの両端を連続的にクリップではさむことのできる第2図に示す装置により幅方向に15倍, 20倍, 30倍, 40倍に延伸した。

この幅方向の延伸条件は次の通りであった。

予熱オーブンの温度: 200℃

幅方向延伸オーブンの温度: 200℃

熱固定オーブンの温度: 200℃

延伸速度: 45%/秒

実施例 2

実施例1と同様に長手方向の延伸速度を変えずに3倍に延伸しフィルムを実施例1の条件で幅方向に40倍に延伸した。

実施例 3

実施例1の幅方向に40倍に延伸したフィルムの両面に第2図のラミネート装置を用いて不織布をインラインでラミネートした。

このラミネート条件は次の通りであった。

上側不織布: エルベス T1003WDO (ユニチカ株式会社製品)

下側不織布: エルフイット E0303WDO (ユニチカ株式会社製品)

加熱ロール温度: 190℃

比較例 1

実施例1の長手方向延伸においてロール表面温度を200℃にした以外は同条件で長手方向へ10倍に延伸した。この延伸フィルムを実施例1と同様に幅方向へ5倍, 10倍, 15倍, 20倍, 30倍, 40倍に延伸した。

比較例 2

実施例1と同条件で長手方向に10倍延伸したフィルムを、実施例1と同じ幅方向に延伸する装置を用いて5倍, 10倍, 15倍, 20倍, 30倍,

40倍に延伸した。この時の幅方向の延伸条件は次の通りであった。

予熱オーブンの温度: 300℃

幅方向延伸オーブンの温度: 320℃

熱固定オーブンの温度: 320℃

延伸速度: 45%/秒

比較例 3

実施例1の幅方向に40倍に延伸したフィルムを収縮しない様に枠で固定し、雰囲気温度350℃のオーブンに3分間入れて熱固定を行った。

実施例1～3、比較例1～3で得たフィルムについて平均孔径、圧力損失、0.1 μm以上のダストの捕集効率を測定した。測定方法は後記の通りである。結果を表1に示す。

表 1

	延 伸 条 件					平均 孔 径 (μm)	压 力 损 失 (mmH_2O)	捕 集 效 率 (%)
	長手方向	幅方向	長手方向	幅方向	延伸倍率			
	延伸温度	延伸温度	延伸温度	延伸温度	延伸倍率			
实施例 1	300°C	200°C	10	15	15	0.28	49	99.9999998
	"	"	"	20	20	0.35	42	99.9999973
	"	"	"	30	30	0.32	38	99.9999940
	"	"	"	40	40	0.34	30	99.999950
实施例 2	300°C	200°C	3	40	40	0.32	41	99.9999960
实施例 3	300°C	200°C	10	40	40	0.35	32	99.999960
比較例 1	200°C	200°C	10	5	5	0.25	160	99.9999999以上
	"	"	"	10	10	0.32	65	"
	"	"	"	15	15	0.41	48	99.999982
	"	"	"	20	20	0.45	40	99.99975
	"	"	"	30	30	0.52	33	99.9981
	"	"	"	40	40	0.65	21	99.931
	300°C	320°C	10	5	5	0.37	110	99.9999999以上
比較例 2	"	"	"	10	10	0.42	55	99.99997
	"	"	"	15	15	0.50	30	99.9972
	"	"	"	20	20	0.63	21	99.951
	"	"	"	30	30	1.20	18	99.3
	"	"	"	40	40	2.60	10	92.4
比較例 3	300°C	200°C	10	40	40	0.58	19	99.92

実施例 4

実施例 1 と同条件で長手方向に 10 倍に延伸したフィルムを実施例 1 と同じ幅方向に延伸する装置を用いて、幅方向に 10 倍、20 倍に延伸した。この時の幅方向の延伸条件は次の通りであった。

予熱オーブンの温度	150℃
幅方向延伸オーブンの温度	150℃
熱固定オーブンの温度	150℃
延伸速度	45%/秒

得られたフィルムの平均孔径、圧力損失および捕集効率を延伸条件と共に表 2 に示した。

表 2

	延 伸 条 件				平 均 孔 径 (μm)	压 力 损 失 (mmH_2O)	捕 集 效 率 (%)
	長手方向 延伸温度	幅方向 延伸温度	長手方向 延伸倍率	幅方向 延伸倍率			
実施例 4	300°C	150°C	10	10	0.28	49	99.9999997
	"	"	"	20	0.30	44	99.9999989

比較例 4

実施例 1 と同条件で長手方向に 10 倍に延伸したフィルムを実施例 1 と同じ幅方向に延伸する装置を用いて、幅方向に 5 倍、10 倍、15 倍、20 倍、30 倍、40 倍に延伸した。この時の幅方向の延伸条件は次の通りであった。

予熱オーブンの温度	220℃
幅方向延伸オーブンの温度	220℃
熱固定オーブンの温度	220℃
延伸速度	45%/秒

得られたフィルムの平均孔径、圧力損失および捕集効率を延伸条件と共に表 3 に示した。

比較例 5

幅方向延伸の各オーブンの温度を 90℃とした以外は、比較例 4 と同様に延伸した。得られたフィルムの平均孔径、圧力損失および捕集効率を延伸条件と共に表 3 に示した。

表 3

	延 伸 条 件				平均 孔 径 (μm)	压 力 損 失 (mmH_2O)	捕集効率 (%)
	長手方向	幅方向	長手方向	幅方向			
	延伸温度	延伸温度	延伸倍率	延伸倍率			
比較例 4	300℃	220℃	10	5	0.28	142	99.9999999%以上
	"	"	"	10	0.34	60	99.999992
	"	"	"	15	0.43	45	99.99984
	"	"	"	20	0.48	35	99.9991
	"	"	"	30	0.55	30	99.993
	"	"	"	40	0.68	18	99.4
比較例 5	300℃	90℃	10	5	0.18	220	99.9999999%以上
	"	"	"	10	破断		
	"	"	"	15	"		
	"	"	"	20	"		

実施例1のフィルムについての結果からわかるように延伸倍率が大きくなっても孔径の増大は小さく長手方向10倍、幅方向40倍トータル400倍となっても孔径は $0.4\mu\text{m}$ 以下であり十分にエアフィルター濾材として使用できる。又実施例2のフィルムについての結果より長手方向の延伸倍率が小さくても幅方向に十分に延伸し、延伸倍率がトータルで100倍を超えれば圧力損失も低くなり十分にエアフィルター濾材として使用できることがわかる。

実施例3より不織布とラミネートを行っても孔径、圧力損失に影響はないことがわかる。又、不織布とラミネートすることでフィルムを張力がかからないフリーな状態にしても収縮などは生じなかった。

比較例1のフィルムについての結果より長手方向の延伸温度を低くすると孔径は増大することがわかる。低延伸倍率においては孔径は小さく捕集効率も良いが圧力損失が大きくエアフィルター濾材としては不適である。又延伸倍率がトータルで100倍をこえると圧力損失は小さくなるが孔径が増大してしまいエアフィルター濾材としては好ましくない。

比較例2のフィルムについての結果より幅方向の延伸を高温で行うと孔径が増大しやはりエアフィルター濾材としては好ましくないことがわかる。

比較例3のフィルムについての結果よりPTFEの融点より高温で熱固定処理を行うとやはり孔径が増大しエアフィルター濾材としては好ましくないことがわかる。

この様に本発明によれば延伸倍率を大きくしても孔径が増大せずその結果圧力損失が低く優れた捕集効率をもつエアフィルター濾材を提供することができる。

本明細書に記載した各特性の測定方法を説明する。

平均孔径

ASTM F-316-86の記載に準じて測定されるミーンフローポアサイズ(MFP)を平均孔径とした。実際の測定は、コールターポロメーター(Coulter Porometer)[コールター・エレクトロニクス(Coulter Electronics)社(英国)製]で測定を行った。

圧力損失

延伸サンプルを直径47mmの円形に切り出し、透過有効面積 12.6 cm^2 のフィルターホルダーにセットし、これの入口側を 0.4 kg/m^2 に加圧し、出口側から出る空気の流量を上島製作所製流量計で多孔膜透過流速を 5.3 cm/秒 に調節し、その時の圧力損失をマノメーターで測定した。

捕集効率

延伸サンプルを直径100mmのフィルターホルダーにセットとしコンプレッサーで入口を加圧し流量計で空気の多孔膜を透過する流量を 5.3 cm/秒 に合わせる。この状態で上流側に濃度 $10^7/300\text{ ml}$ の多分散DOPを流し、下流側に置いたパーティクルカウンター(PMS LAS-X-CRT)によって粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ からの粒径別透過ダスト数を求めそれより捕集効率を求めた。なお高捕集効率のサンプルについては測定時間を長くし吸引量を増やし求めた。

以上説明してきたように本発明のPTFE多孔膜は、フィルター濾材として用いると空気及び気体中の浮遊微粒子を捕集する効率が非常に高く、又濾材の孔径が小さいことからその径以上の微粒子を完全に捕集せしめし、しかも圧力損失が小さい。

さらに本発明のPTFE多孔膜はフィルター濾材として用いる場合、自己発塵や2次汚染がなく高効率で低コストな清浄処理を実施することのでき、又液体については透過流量が非常に大きく大量の液体の濾過処理ができる。

請求の範囲

1. ポリテトラフルオロエチレン未焼成体を二軸方向に延伸してなるポリテトラフルオロエチレン多孔膜であって、平均孔径が $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であり、かつ 5.3 cm/秒 の流速で空気を透過させる時の圧力損失が $20 \sim 50 \text{ mmH}_2\text{O}$ であることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン多孔膜。
2. 補強用多孔質材料がポリテトラフルオロエチレン多孔膜の少なくとも片面にラミネートされていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のポリテトラフルオロエチレン多孔膜。
3. ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーをペースト押出し、圧延することにより得られるポリテトラフルオロエチレン未焼成テープを長手方向に $250 \sim 320^\circ\text{C}$ の温度で延伸し、その後幅方向に $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で延伸することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法。
4. 延伸が伸長面積倍率で100倍以上行われることを特徴とする請求の範囲第3項に記載のポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法。
5. 延伸された膜をポリテトラフルオロエチレンの融点以上で熱固定処理しないことを特徴とする請求の範囲第3項に記載のポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法。
6. 延伸された膜の少なくとも片面に補強用多孔質材料をラミネートすることを特徴とする請求の範囲第3項に記載のポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法。
7. 幅方向に延伸された膜を巻取る前に補強用多孔質材料をラミネートすることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のポリテトラフルオロエチレン多孔膜の製造方法。
8. 請求の範囲1～2のいずれかに記載のポリテトラフルオロエチレン多

孔膜からなるフィルター。

図 1

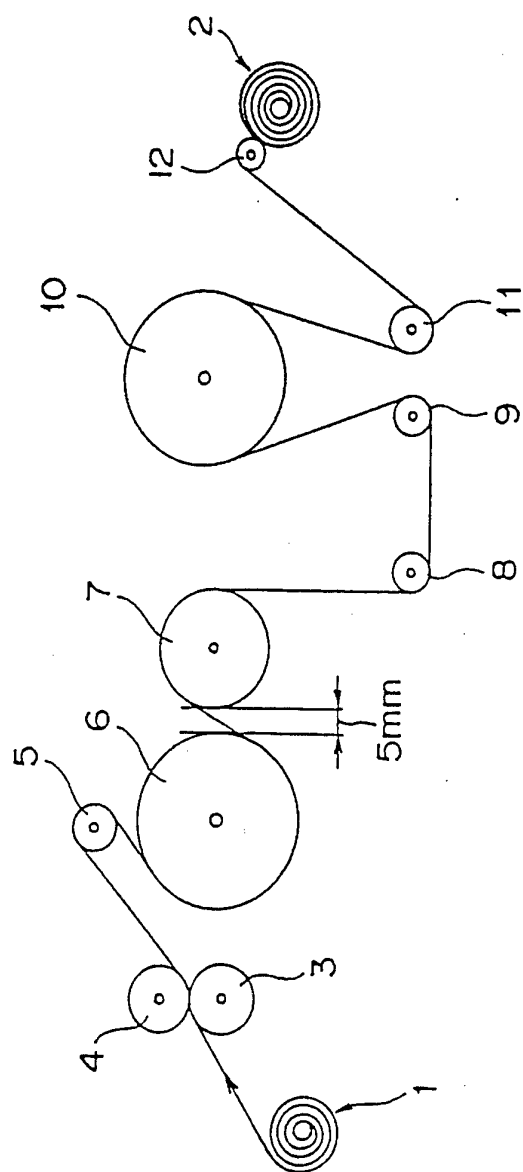
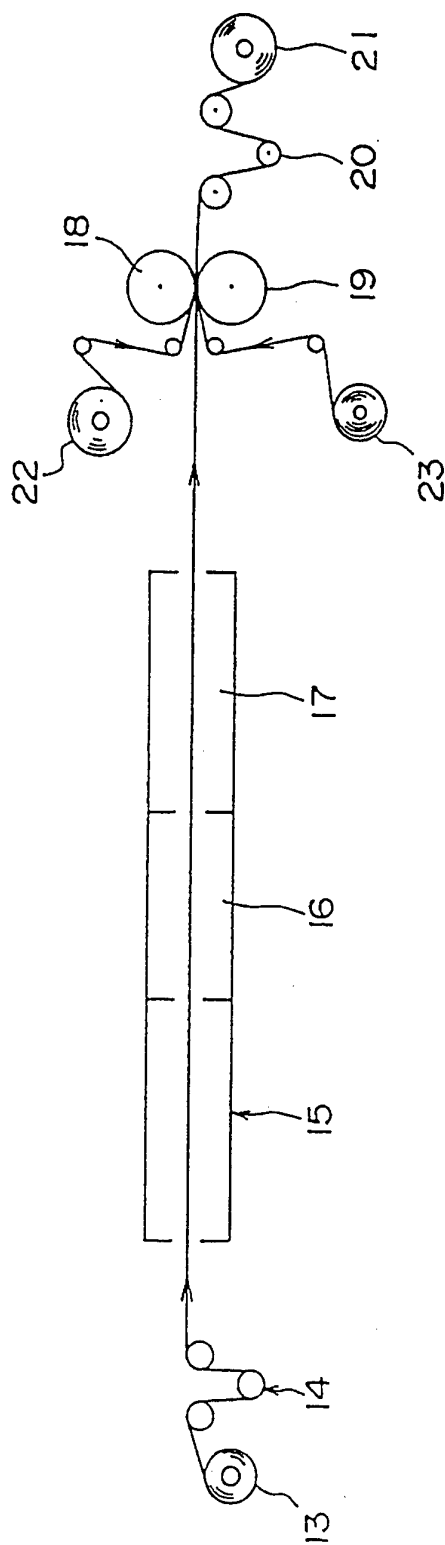


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B01D71/36

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)

Int. Cl⁵ B01D71/36

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 3-179039 (Daikin Industries, Ltd.), August 5, 1991 (05. 08. 91) & EP, A1, 437721	1-8
A	JP, A, 3-174452 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), July 29, 1991 (29. 07. 91) & EP, A2, 418155	1-8



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 document 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

March 31, 1994 (31. 03. 94)

Date of mailing of the international search report

April 19, 1994 (19. 04. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. B 01 D 71 / 36		
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 (IPC))		
Int. Cl. B 01 D 71 / 36		
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		
国際調査で使用する電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 3-179039 (ダイキン工業株式会社), 5. 8月. 1991 (05. 08. 91) & EP, A1, 437721	1-8
A	JP, A, 3-174452 (住友電気工業株式会社), 29. 7月. 1991 (29. 07. 91) & EP, A2, 418155	1-8
☐ C欄の続きにも文献が列举されている。 ☐ 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」 先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日	
31. 03. 94	19.04.94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 石橋和美	4 D 9 1 5 3
電話番号 03-3581-1101 内線		3421