

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4863970号
(P4863970)

(45) 発行日 平成24年1月25日 (2012. 1. 25)

(24) 登録日 平成23年11月18日 (2011. 11. 18)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 69/02 (2006. 01)

B O 1 D 69/02

B O 1 D 71/36 (2006. 01)

B O 1 D 71/36

B O 1 D 63/14 (2006. 01)

B O 1 D 63/14

C O 8 J 9/28 (2006. 01)

C O 8 J 9/28 C E W

請求項の数 15 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2007-298498 (P2007-298498)
 (22) 出願日 平成19年11月16日 (2007. 11. 16)
 (65) 公開番号 特開2009-119412 (P2009-119412A)
 (43) 公開日 平成21年6月4日 (2009. 6. 4)
 審査請求日 平成22年7月28日 (2010. 7. 28)

(73) 特許権者 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
 (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
 (72) 発明者 外園 裕久
 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
 (72) 発明者 田口 敏樹
 東京都港区西麻布2丁目26番30号 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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性ポリマーからなるフィルムの他方の面を加熱して、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处理してなり、一方の面の平均孔径が、他方の面の平均孔径よりも大きく、かつ前記一方の面から前記他方の面に向かって平均孔径が連続的に変化している結晶性ポリマー微孔性膜であって、前記結晶性ポリマー性微孔膜の露出表面が、濡れ指数 30 dyne/cm 以上の親水性を有することを特徴とする結晶性ポリマー微孔性膜。

【請求項 2】

結晶性ポリマー性微孔膜の露出表面の濡れ指数が 33 dyne/cm 以上である請求項 1 に記載の結晶性ポリマー微孔性膜。

【請求項 3】

結晶性ポリマー微孔性膜が単層構造である請求項 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】

他方の面である加熱面の平均孔径が、その反対側の非加熱面の平均孔径よりも小さく、かつ前記非加熱面から前記加熱面に向かって平均孔径が連続的に変化している請求項 1 から 3 のいずれか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

10

20

載の結晶性ポリマー微孔性膜。

【請求項 6】

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形成する非対称加熱工程と、

前記半焼成フィルムを延伸する延伸工程と、

延伸後のフィルムを親水化处理する親水化工程と、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。

【請求項 7】

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 6 に記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

10

【請求項 8】

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 6 から 7 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 9】

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 6 から 7 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 10】

親水化处理が、延伸後のフィルムに過酸化水素水又は水溶性有機溶剤の水溶液を含浸させる処理である請求項 6 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】

20

水溶性有機溶剤が、ケトン類である請求項 10 に記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

【請求項 12】

親水化处理が、化学的エッチング処理である請求項 6 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 13】

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を用いたことを特徴とする濾過用フィルタ。

【請求項 14】

ブリーツ状に加工成形してなる請求項 13 に記載の濾過用フィルタ。

30

【請求項 15】

結晶性ポリマー微孔性膜の平均孔径の大きな面側をフィルタの濾過面に使用する請求項 13 から 14 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】

40

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 ～ 14 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 15 ～ 18 参照）、ポリプロピレンを原料とするもの（特許文献 19 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

50

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。

【 0 0 0 3 】

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（特許文献 2 0 及び 2 1 参照）。

また、小孔径を有する濾過層と、該濾過層より孔径が大きい支持層とからなるポリテトラフルオロエチレン複層多孔膜（特許文献 2 2 参照）、ポリテトラフルオロエチレンシート上にポリテトラフルオロエチレン乳化分散液を塗布し、延伸したもの（特許文献 2 3 参照）、などが提案されている。

10

【 0 0 0 4 】

しかし、前記特許文献 2 0 及び 2 1 の非対称膜を、ポリテトラフルオロエチレンを用いて実現しようとする、該ポリテトラフルオロエチレンが極めて特殊な溶媒にしか可溶でないため、孔径が徐々に小さくなる微孔性膜を製造することができない。また、得られた膜を用いて濾過を行うと、目詰まり等による流量低下を招くという問題がある。

また、前記特許文献 2 2 及び 2 3 によれば、前記特許文献 2 0 及び 2 1 における問題は低減できるが、その一方で、塗布し、乾燥させた際に、膜にクラックや欠陥が発生しやすいという問題がある。更に、表面のみが小孔径になっているため、十分な濾過寿命が得られないという問題がある。

20

【 0 0 0 5 】

また、特許文献 2 4 には、水溶性ケトンを多孔質膜内部に含浸することのできる濃度の水溶液としてフッ素樹脂製多孔質膜に含浸させ、次いでこれに水を含浸させて多孔質膜中の水溶性ケトンの濃度を調整した後紫外レーザー光を照射するフッ素樹脂製多孔質膜の親水化方法が提案されている。また、特許文献 2 5 には、多孔質のフッ素樹脂により形成された膜に化学的エッチング処理を施して、親水性を高める方法が提案されている。これらの提案によれば、不活性な表面を有するフッ素樹脂製多孔質膜に親水性を付与することができる。

しかし、これらの提案の P T F E 多孔質膜は、流量及び濾過寿命の点で十分満足できる性能を有するものではなく、更なる改良、開発が望まれているのが現状である。

30

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】米国特許第 1, 4 2 1, 3 4 1 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 3, 1 3 3, 1 3 2 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 2, 9 4 4, 0 1 7 号明細書

【特許文献 4】特公昭 4 3 - 1 5 6 9 8 号公報

【特許文献 5】特公昭 4 5 - 3 3 1 3 号公報

【特許文献 6】特公昭 4 8 - 3 9 5 8 6 号公報

【特許文献 7】特公昭 4 8 - 4 0 0 5 0 号公報

【特許文献 8】米国特許第 2, 7 8 3, 8 9 4 号明細書

40

【特許文献 9】米国特許第 3, 4 0 8, 3 1 5 号明細書

【特許文献 1 0】米国特許第 4, 3 4 0, 4 7 9 号明細書

【特許文献 1 1】米国特許第 4, 3 4 0, 4 8 0 号明細書

【特許文献 1 2】米国特許第 4, 4 5 0, 1 2 6 号明細書

【特許文献 1 3】独国特許発明第 3, 1 3 8, 5 2 5 号明細書

【特許文献 1 4】特開昭 5 8 - 3 7 8 4 2 号公報

【特許文献 1 5】米国特許第 4, 1 9 6, 0 7 0 号明細書

【特許文献 1 6】米国特許第 4, 3 4 0, 4 8 2 号明細書

【特許文献 1 7】特開昭 5 5 - 9 9 9 3 4 号公報

【特許文献 1 8】特開昭 5 8 - 9 1 7 3 2 号公報

50

【特許文献19】西独特許第3,003,400号明細書

【特許文献20】特公昭55-6406号公報

【特許文献21】特公平4-68966号公報

【特許文献22】特開平4-351645号公報

【特許文献23】特開平7-292144号公報

【特許文献24】特開平11-106553号公報

【特許文献25】特開2007-154153号公報

【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(McGrawHill社)発行

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

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、微粒子を効率良く捕捉することができ、濾過寿命が長く、高流量化により大設備に用いることができる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】

【0008】

20

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> 一方の面の平均孔径が、他方の面の平均孔径よりも大きく、かつ前記一方の面から前記他方の面に向かって平均孔径が連続的に変化している結晶性ポリマー微孔性膜であって、

前記結晶性ポリマー性微孔膜の露出表面が、濡れ指数30dyne/cm以上の親水性を有することを特徴とする結晶性ポリマー微孔性膜である。

<2> 結晶性ポリマー性微孔膜の露出表面の濡れ指数が33dyne/cm以上である前記<1>に記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

<3> 結晶性ポリマーからなるフィルムの他方の面を加熱して、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。

30

<4> 他方の面である加熱面の平均孔径が、その反対側の非加熱面の平均孔径よりも小さく、かつ前記非加熱面から前記加熱面に向かって平均孔径が連続的に変化している前記<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> 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形成する非対称加熱工程と、

前記半焼成フィルムを延伸する延伸工程と、

延伸後のフィルムを親水化処理する親水化工程と、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。

40

<7> 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<6>に記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

<8> 延伸工程が、半焼成フィルムを一軸方向に延伸する前記<6>から<7>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。

<9> 延伸工程が、半焼成フィルムを二軸方向に延伸する前記<6>から<7>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。

<10> 親水化処理が、延伸後のフィルムに過酸化水素水又は水溶性有機溶剤の水溶液を含浸させる処理である前記<6>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。

50

< 1 1 > 水溶性有機溶剤が、ケトン類である前記< 1 0 >に記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 1 2 > 親水化処理が、化学的エッチング処理である前記< 6 >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。

< 1 3 > 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を用いたことを特徴とする濾過用フィルタである。

< 1 4 > プリーツ状に加工成形してなる前記< 1 3 >に記載の濾過用フィルタである。

< 1 5 > 結晶性ポリマー微孔性膜の平均孔径の大きな面側をフィルタの濾過面に使用する前記< 1 3 >から< 1 4 >のいずれかに記載の濾過用フィルタである。

10

【 0 0 0 9 】

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、一方の面の平均孔径が、他方の面の平均孔径よりも大きく、かつ前記一方の面から前記他方の面に向かって平均孔径が連続的に変化しており、

前記結晶性ポリマー性微孔膜の露出表面が、濡れ指数 30 dyne/cm 以上の親水性を有する。

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜においては、一方の面の平均孔径が、他方の面の平均孔径よりも大きく、かつ前記一方の面から前記他方の面に向かって平均孔径が連続的に変化している構造と、露出表面が親水性を備えていることにより、微粒子を効率良く捕捉することができ、濾過寿命が長く、高流量化により大設備に用いることができ、耐熱性及び耐薬品性に優れているため、これまで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適用できる。

20

【 0 0 1 0 】

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法は、結晶性ポリマーからなるフィルムの一方向の面を加熱して、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非対称加熱工程と、

前記半焼成フィルムを延伸する延伸工程と、

延伸後のフィルムを親水化処理する親水化工程と、を含む。

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法においては、本発明の前記結晶性ポリマー微孔性膜を効率よく製造することができる。

30

【 0 0 1 1 】

本発明の濾過用フィルタは、本発明の前記結晶性ポリマー微孔性膜を用いているので、平均孔径が大きい面（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、比表面積が大きいことため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効果が大きく、濾過寿命を大きく改善することができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明によると、従来における問題を解決することができ、微粒子を効率良く捕捉することができ、濾過寿命が長く、高流量化により大設備に用いることができる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。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 3 】

（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、一方の面の平均孔径が、他方の面の平均孔径よりも大きく、かつ前記一方の面から前記他方の面に向かって平均孔径が連続的に変化しており、

前記結晶性ポリマー性微孔膜の露出表面が、濡れ指数 30 dyne/cm 以上の親水性

50

を有する。

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法は、非対称加熱工程と、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。

【0014】

本発明においては、前記結晶性ポリマー性微孔膜の露出表面が親水性であり、該親水性とは、前記露出表面の濡れ指数が 30 dyne/cm 以上であることを意味する。前記濡れ指数は 33 dyne/cm 以上が好ましく、 40 dyne/cm 以上がより好ましい。前記濡れ指数の上限は 73 dyne/cm 以下であることが好ましい。

前記濡れ指数が 30 dyne/cm 未満であると、水系の表面張力の大きい液体を濾過できなくなることがある。

ここで、前記露出表面には、結晶性ポリマー微孔性膜の表面以外にも、孔部の周囲、孔部の内部も含まれる。

前記濡れ指数は、例えば結晶性ポリマー微孔性膜を純水で十分洗浄し、乾燥させた後、JIS K 6768に規定される濡れ指数標準液で測定することができる。具体的には、測定雰囲気（23、50%RH）下で、表面張力が順を追って変化する一連の混合液を結晶性ポリマー性微孔膜に順次滴下していき、該結晶性ポリマー性微孔膜を濡らすと判定される混合液の最高の表面張力を濡れ指数として測定できる。

なお、前記結晶性ポリマー微孔性膜の親水化処理については、後述する。

【0015】

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、結晶性ポリマーからなるフィルムの一方向の面を加熱して、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、加熱側の加熱面の平均孔径が、その反対側の非加熱面の平均孔径よりも小さく、かつ非加熱面から加熱面に向かって平均孔径が連続的に変化していることが好ましい。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面を「非加熱面」とし、平均孔径が小さい側の面を「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。

【0016】

- 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。

【0017】

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

10

20

30

40

50

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 (P T F E) 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 (L D P E)、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 (H D P E) 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、H D P E が特に好ましい。

【 0 0 1 8 】

前記結晶性ポリマーは、そのガラス転移温度が、4 0 ~ 4 0 0 が好ましく、5 0 ~ 3 5 0 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 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 , 0 0 0 が好ましい。前記結晶性ポリマーの数平均分子量は、5 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 , 0 0 0 が好ましく、1 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 , 0 0 0 がより好ましい。

10

【 0 0 1 9 】

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「1 0」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P 1とし、「9」の厚み部分における平均孔径をP 2としたとき、P 1 / P 2 が2 ~ 1 0 , 0 0 0 が好ましく、3 ~ 1 0 0 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 ~ 3 0 倍が好ましく、1 0 倍 ~ 2 5 倍がより好ましく、1 5 倍 ~ 2 0 倍が更に好ましい。

20

【 0 0 2 0 】

ここで、前記平均孔径は、例えば走査型電子顕微鏡 (日立 S - 4 0 0 0 型、蒸着は日立 E 1 0 3 0 型、いずれも日立製作所製) で膜表面の写真 (S E M 写真、倍率 1 , 0 0 0 倍 ~ 5 , 0 0 0 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、T V イメージプロセッサ T V I P - 4 1 0 0 I I、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、T V イメージプロセッサイメージコマンド 4 1 9 8) 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。

【 0 0 2 1 】

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。これらの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

【 0 0 2 2 】

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 ($d D / d t < 0$) 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 ($d D / d t = 0$) 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 ($d D / d t > 0$) 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 ($d D / d t < 0$) 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 ($d D / d t = 0$) 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 ($d D / d t < 0$) のみからなるものである。

40

【 0 0 2 3 】

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 ($d D / d t < 0$) 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 ($d D / d t < 0$) のみからなるものである場合、膜の非加熱面における $d D / d t$ よりも膜の加熱面における $d D / d t$ 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

50

熱面に向かうにしたがって徐々に dD/dt 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。

【0024】

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。

【0025】

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。

10

【0026】

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

【0027】

20

< 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、非対称加熱工程、延伸工程、親水化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。

【0028】

- 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。

30

原料として使用する結晶性ポリマーは、数平均分子量 $500 \sim 50,000,000$ のものが好ましく、 $1,000 \sim 10,000,000$ 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、 $250万 \sim 1000万$ が好ましく、 $300万 \sim 800万$ 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。

40

【0029】

前記ポリテトラフルオロエチレン原料を押出助剤と混合した混合物を作製し、これをペースト押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。

【0030】

50

ペースト押出しは、通常 50 ～ 80 にて行うことが好ましい。押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 50 m / 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。

10

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。

【0031】

- 非対称加熱工程 -

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方向の面を加熱して、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。

20

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。

30

【0032】

前記半焼成は、結晶性ポリマーからなるフィルムの一方向の面(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。

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。

【0033】

40

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。

50

【 0 0 3 4 】

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 $0.74\mu\text{m} \sim 1,000\mu\text{m}$ の電磁波を意味し、そのうち波長が $0.74\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ の範囲を近赤外線とし、波長が $3\mu\text{m} \sim 1,000\mu\text{m}$ 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、上記の半焼成体にする際の温度に設定することができるが、 $327 \sim 380$ が好ましく、 $335 \sim 360$ 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、フィルム全体が熔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。

前記赤外線の照射時間は、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。

【 0 0 3 5 】

前記非対称加熱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、加熱工程と同時に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。

【 0 0 3 6 】

- 延伸工程 -

10

20

30

40

50

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。

10

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。

【0037】

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。

【0038】

- 親水化工程 -

前記親水化工程は、延伸後のフィルムを親水化处理する工程である。

前記親水化处理としては、(1)延伸後のフィルムに過酸化水素水又は水溶性有機溶剤の水溶液を含浸させた後、紫外線レーザーを照射する処理、(2)化学的エッチング処理、などが挙げられる。

20

【0039】

前記(1)の延伸後のフィルムに過酸化水素水又は水溶性有機溶剤の水溶液を含浸させた後、紫外線レーザーを照射する処理に使用しうる水溶性有機溶剤としては、例えばエーテル類(例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル等)；ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセチル、アセチルアセトン等)、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキシルアルコール、エチレングリコール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレンクロロヒドリン、グリセリン等)；アルデヒド類(例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等)；アミン類(例えば、トリエチルアミン、ピペリジン等)；エステル類(例えば、酢酸メチル、酢酸エチル等)、などが挙げられる。

30

これらの中でもケトン類が好ましく、アセトン、メチルエチルケトンがより好ましく、アセトンが特に好ましい。結晶性ポリマー微孔性膜に含浸する段階での過酸化水素水又は水溶性有機溶剤の水溶液の濃度は結晶性ポリマー微孔性膜の材質及び細孔の大きさによって若干変動するが、アセトン及びメチルエチルケトンの場合、85質量%～100質量%が好ましい。また、紫外レーザー光照射時の結晶性ポリマー微孔性膜内部の過酸化水素水又は水溶性有機溶剤の水溶液の濃度は、使用する紫外レーザー光の波長における吸光度として0.1～1.0が好ましい。例えばこれはアセトンの場合、光源としてKrFを使用する場合は、0.05質量%～5質量%に相当する。吸光度としては0.1～6が好ましく、0.5～5がより好ましい。この濃度範囲に調整された過酸化水素水又は水溶性有機溶剤の水溶液を含んだ結晶性ポリマー微孔性膜に紫外レーザー光を照射する場合には、従来よりもかなり低い照射量で満足できる親水化効果が得られる。

40

【0040】

一般的には、沸点が50～100の水溶性有機溶剤を用いる場合には、紫外レーザー照射による親水化处理効率が高く、親水化处理後の溶剤除去も容易であるが、沸点が1

50

00 よりも高い水溶性有機溶剤を用いる場合には、親水化処理後の水溶性有機溶剤の除去が困難となる。

【0041】

水溶性有機溶剤を含浸した結晶性ポリマー微孔性膜に紫外レーザー光を照射して親水化処理するに当たっては、均一で高い親水化処理効果を得るために、水溶性有機溶剤を含浸した結晶性ポリマー微孔性膜に水を含浸させて結晶性ポリマー微孔性膜中の水溶性有機溶剤の水溶液の濃度を、使用する紫外レーザー光の波長における吸光度が0.1～10、好ましくは0.1～6、特に好ましくは0.5～5となるように調整する。前記吸光度が0.1よりも低い場合には十分な親水化処理効果が得難くなることがあり、10よりも高くなると、水溶液による光エネルギーの吸収が大きくなり、微孔内部までの十分な親水化処理が困難となることがある。

10

結晶性ポリマー微孔性膜中の水溶性有機溶剤の水溶液の濃度を調整するために水を含浸させる方法としては、同じ水溶性有機溶剤のごく低濃度の水溶液中に浸漬するのが好ましい。

【0042】

ここで、前記吸光度とは、次式で定義される量を意味する。

$$\text{吸光度} \quad \log_{10} (I_0 / I) = c d$$

ただし、 c は水溶性有機溶剤の吸光係数、 c は水溶性有機溶剤の水溶液の濃度 (モル / dm^3)、 d は透過光路長さ (cm)、 I_0 は溶媒単独の光透過強度、 I はその溶液の光透過強度を表す。本発明においては、吸光度が x となる濃度とは、 d が 1 cm の測定セルで測定した場合に吸光度が x となるような濃度を意味する。ただし、 d が 1 cm では透過光量が少なすぎて吸光度の測定が困難であるような高い濃度の場合は、 d が 0.2 cm の測定セルを使用して得られた吸光度を 5 倍したものを吸光度とした。

20

【0043】

前記過酸化水素水又は水溶性有機溶剤の水溶液を結晶性ポリマー微孔性膜に含浸させる方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、浸漬法、噴霧法、塗布法等を結晶性ポリマー微孔性膜の形態や寸法等に応じて適宜採用すればよいが、浸漬法が一般的である。

前記過酸化水素水又は水溶性有機溶剤の水溶液の含浸温度は、結晶性ポリマー微孔性膜の微孔内への水溶液の拡散速度の観点からは 10 ～ 40 が好ましい。含浸温度が 10 よりも低い場合には、微孔内部へ水溶液を十分に拡散させるのに比較的長い時間が必要となり、また、40 よりも高くなると、水溶性有機溶剤の蒸発速度が高くなり、好ましくない。

30

【0044】

前記含浸処理に付した結晶性ポリマー微孔性膜は含浸されている過酸化水素水又は水溶性有機溶剤の水溶液濃度を上記範囲に調整した後、以下の紫外レーザー光照射処理に付される。

紫外レーザー光としては、波長が 190 nm ～ 400 nm 以下のものが好ましく、アルゴンイオンレーザー光、クリプトンイオンレーザー光、 N_2 レーザー光、色素レーザー光、及びエキシマレーザー光等が例示されるが、エキシマレーザー光が好適である。これらの中でも、高出力が長時間にわたって安定して得られる KrF エキシマレーザー光 (波長: 248 nm)、ArF エキシマレーザー光 (波長: 193 nm) 及び XeCl エキシマレーザー光 (308 nm) が特に好ましい。

40

前記エキシマレーザー光照射は、通常、室温、大気中で行うが、窒素雰囲気中で行うのが好ましい。また、エキシマレーザー光の照射条件は、フッ素樹脂の種類及び所望の表面改質の程度によって左右されるが、一般的な照射条件は次の通りである。

- ・フルエンス: 10 mJ / cm^2 / パルス以上
- ・入射エネルギー: 0.1 J / cm^2 以上

【0045】

特に好適な KrF エキシマレーザー光、ArF エキシマレーザー光、及び XeCl エキ

50

シマレーザ光の常用される照射条件は次の通りである。

・ K r F フルエンス: $50 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ / パルス入射エネルギー: $0.25 \sim 10.0 \text{ J} / \text{cm}^2$

・ A r F フルエンス: $10 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ / パルス入射エネルギー: $0.1 \sim 10.0 \text{ J} / \text{cm}^2$

・ X e C l フルエンス: $50 \sim 600 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ / パルス入射エネルギー: $3.0 \sim 1000 \text{ J} / \text{cm}^2$

【0046】

前記(2)の化学的エッチング処理としては、アルカリ金属を用いて、結晶性ポリマー微孔性膜を構成するフッ素樹脂を変性し、その変性された部分を除去する酸化分解処理が挙げられる。

10

前記酸化分解処理は、例えば、有機アルカリ金属溶液を用いて行われる。結晶性ポリマー微孔性膜に、有機アルカリ金属溶液により化学的エッチング処理を施すと、表面は変性され親水性が付与されるとともに、褐色化した層(褐色層)が形成される。この褐色層は、フッ化ナトリウム、炭素-炭素二重結合を有するフッ素樹脂の分解物、これらとナフタレン、アントラセンとの重合体等からなるが、これらは、脱落、分解、溶出等により濾過液に混入する場合があるので、除去することが好ましい。これらの除去は、過酸化水素や次亜塩素酸ソーダ、オゾン等による酸化分解によりすることができる。

【0047】

前記化学的エッチング処理は、有機アルカリ金属溶液等を用いて行うことができるが、具体的には、有機アルカリ金属溶液に結晶性ポリマー微孔性膜を浸漬することにより行うことができる。この場合、結晶性ポリマー微孔性膜の表面側から化学的エッチング処理が行われるので、膜の両表面近傍のみに化学的エッチング処理を施すことも可能である。しかし、膜の保水性をより高めるためには、両表面近傍のみではなく、結晶性ポリマー微孔性膜の内部まで化学的エッチング処理を施すことが好ましい。結晶性ポリマー微孔性膜の内部まで化学的エッチング処理を施しても、分離膜としての機能の低下は小さい。

20

前記化学的エッチング処理に用いられる有機アルカリ金属溶液としては、例えばメチルリチウム、金属ナトリウム-ナフタレン錯体、金属ナトリウム-アントラセン錯体のテトラヒドロフラン等の有機溶剤溶液、金属ナトリウム-液体アンモニアの溶液等が挙げられる。これらの中でも、ナフタレンを芳香族アニオンラジカルとした金属ナトリウムとの錯体の溶液が一般に広く用いられているが、結晶性ポリマー微孔性膜の内部まで化学的エッチング処理を施すためには、ベンゾフェノン、アントラセン、ピフェニルを芳香族アニオンラジカルとして用いることが好ましい。

30

【0048】

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。

【0049】

(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。

40

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、その非加熱面(平均孔径が大きい面)を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。

【0050】

本発明の濾過用フィルタは、差圧 $0.1 \text{ kg} / \text{cm}^2$ として濾過を行った時に、少なくとも $5 \text{ ml} / \text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 以上の濾過が可能なものとするることができる。

50

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、ブリーツ型が特に好ましい。

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の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。

【 0 0 5 1 】

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 1 0 3 は 2 枚の膜サポート 1 0 2、1 0 4 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ー 1 0 5 の廻りに巻き付けられている。その外側には外周カバー 1 0 1 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 1 0 6 a、1 0 6 b 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asket 1 0 7 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ーの集液口から集められ、流体出口 1 0 8 から排出される。

【 0 0 5 2 】

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ー 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。

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 1 0 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 O 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ー 7 の集液口から集められ、液出口ノズル 1 4 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 1 7 で液密に熱融着される。

【 0 0 5 3 】

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 O 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。

【 0 0 5 4 】

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て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。

【 0 0 5 5 】

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、半導体工業で使用す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

10

20

30

40

50

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】

【0056】

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。

【0057】

(実施例1)

<結晶性ポリマー微孔性膜の作製>

-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。

【0058】

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。

【0059】

-親水化处理-

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25mJ/cm²/パルス、照射量10J/cm²の条件下でArFエキシマレーザー光(193nm)を照射して親水化した。以上により、実施例1の親水性ポリテトラフルオロエチレン微孔性膜を作製した。

【0060】

<濡れ性の評価>

PTFE微孔性膜の濡れ性は、PTFE微孔性膜を純水で十分洗浄し、乾燥させた後、JIS K6768に規定される濡れ指数標準液で測定した。具体的には、測定雰囲気(23℃、50%RH)下で、表面張力が順を追って変化する一連の混合液をPTFE微孔性膜に順次滴下していき、該PTFE微孔性膜を濡らすと判定される混合液の最高の表面張力を濡れ指数として評価した。その結果、実施例1のPTFE微孔性膜の濡れ指数は52dyne/cmであった。この濡れ指数は、紫外レーザー光を照射しないPTFE微孔性膜の値(31dyne/cm未満)に比べて著しく大きかった。このことから、本発明によってPTFE微孔性膜表面の濡れ性が大幅に向上したことが分かった。

【0061】

(実施例2)

<結晶性ポリマー微孔性膜の作製>

実施例1において、下記の親水化处理に変えた以外は、実施例1と同様にして、実施例2のポリテトラフルオロエチレン微孔性膜を作製した。

-親水化处理-

実施例 1 の親水化処理における濃度 0 . 0 3 質量 % の過酸化水素水の代わりに濃度 0 . 1 7 9 質量 % のメチルエチルケトン水溶液を用いた以外は、実施例 1 の親水化処理と同様にして、実施例 2 の親水化処理を行った。

得られた実施例 2 の P T F E 微孔性膜について、実施例 1 と同様にして測定した濡れ指数は 4 5 d y n e / c m であった。

【 0 0 6 2 】

(実施例 3)

< 結晶性ポリマー微孔性膜の作製 >

実施例 1 において、下記の親水化処理に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 のポリテトラフルオロエチレン微孔性膜を作製した。

- 親水化処理 -

親水化処理前のポリテトラフルオロエチレン微孔性膜をプラスチック製フィルターホルダーにセットした。次に、該 P T F E 微孔性膜をプレウエットするために、アセトンをフィルターホルダーに接続し、シリンジで 5 0 m L 濾過した。更に、P T F E 微孔性膜中の水溶性ケトンの濃度を紫外レーザー照射を有効なものとする濃度に置換するために、濃度 0 . 5 質量 % のケトン水溶液をシリンジを用いて同様に 1 0 0 m L 濾過し、含浸した。フィルターホルダーより該 P T F E 微孔性膜を取り出し、下記の照射条件で紫外レーザー光を照射し、実施例 3 の親水性ポリテトラフルオロエチレン微孔性膜を作製した。

[照射条件]

- ・光源 : K r F (波長 2 4 8 n m)
- ・フルエンス : 1 0 0 m J / c m ² / パルス
- ・入射エネルギー : 0 . 5 ~ 1 . 0 J / c m ²

得られた実施例 3 の P T F E 微孔性膜について、実施例 1 と同様にして測定した濡れ指数は 3 2 d y n e / c m であった。

【 0 0 6 3 】

(実施例 4)

< 結晶性ポリマー微孔性膜の作製 >

実施例 1 において、下記の親水化処理に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 のポリテトラフルオロエチレン微孔性膜を作製した。

- 親水化処理 -

実施例 1 の親水化処理前のポリテトラフルオロエチレン微孔性膜を収縮しないようポリプロピレン製治具に固定し、金属ナトリウム - ナフタレン錯体溶液 (商品名 : テトラエッチ、潤工株式会社製) に 0 . 5 秒間漬けた後、I P A、次いで蒸留水を用いて洗浄した。このとき、多孔質膜の表面は褐色化していたので、更に、濃度 3 0 % の過酸化水素水に 8 0 で 2 4 時間漬けて、褐色部分を分解除去して、実施例 4 の親水性ポリテトラフルオロエチレン微孔性膜を作製した。

得られた実施例 4 の P T F E 微孔性膜について、実施例 1 と同様にして測定した濡れ指数は 3 6 d y n e / c m であった。

【 0 0 6 4 】

(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、比較例 1 のポリテトラフルオロエチレン微孔性膜を作製した。

得られた比較例 1 の P T F E 微孔性膜について、実施例 1 と同様にして測定した濡れ指数は 2 7 . 3 d y n e / c m 未満であった。

【 0 0 6 5 】

(比較例 2)

- 結晶性ポリマー微孔性膜の作製 -

実施例 1 において、半焼成フィルムの作製においてオープンを用いて両面を 3 4 5 で加熱した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の親水性ポリテトラフルオロエチレン

10

20

30

40

50

微孔性膜を作製した。

得られた比較例 2 の P T F E 微孔性膜について、実施例 1 と同様にして測定した濡れ指数は 5 2 d y n e / c m であった。

【 0 0 6 6 】

次に、作製した実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 2 の各ポリテトラフルオロエチレン微孔性膜について、該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、かつ非加熱面から加熱面に向かって平均孔径が連続的に変化しているか否かを確認するため、以下のようにして、フィルム厚み（平均膜厚）、及び P 1 / P 2 の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

< フィルムの厚み（平均膜厚） >

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 2 の各ポリテトラフルオロエチレン微孔性膜の厚み（平均膜厚）をダイヤル式厚みゲージ（アンリツ株式会社製、K 4 0 2 B）により測定した。任意の 3 箇所を測定し、その平均値を求めた。

【 0 0 6 8 】

< P 1 / P 2 の測定 >

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 2 の各ポリテトラフルオロエチレン微孔性膜について、微孔性膜の膜厚を「 1 0 」とし、非加熱面から深さ方向「 1 」の厚み部分における平均孔径を P 1 とし、「 9 」の厚み部分の平均孔径を P 2 としたときの P 1 / P 2 を求めた。

ここで、前記 P T F E 微孔性膜の平均孔径は、走査型電子顕微鏡（日立 S - 4 0 0 0 型、蒸着は日立 E 1 0 3 0 型、いずれも日立製作所製）で膜表面の写真（S E M 写真、倍率 1 , 0 0 0 倍～ 5 , 0 0 0 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、T V イメージプロセッサ T V I P - 4 1 0 0 I I、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、T V イメージプロセッサイメージコマンド 4 1 9 8）に取り込んでポリテトラフルオロエチレン繊維のみからなる像を得、その像を演算処理することにより平均孔径を求めた。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

	平均膜厚 (μ m)	P1/P2
実施例 1	50	4.7
実施例 2	50	4.7
実施例 3	50	4.7
実施例 4	50	4.7
比較例 1	50	4.7
比較例 2	50	0.95

表 1 の結果から、実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 2 の各 P T F E 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く、かつ非加熱面から加熱面に向かって平均孔径が連続的に変化していることが分かった。

これに対し、比較例 2 の P T F E 微孔性膜は、非加熱面の平均孔径が加熱面の平均孔径とほぼ同一であり、非加熱面から加熱面に向かって平均孔径が変化していないことが分かった。

【 0 0 7 0 】

< 濾過テスト >

次に、実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 2 の各 P T F E 微孔性膜について、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 0 . 1 7 μ m）を 0 . 0 1 質量%

含有する水溶液を、差圧 0.1 kg/cm^2 として濾過を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 2】

	濾過テスト
実施例 1	1400 ml/cm^2
実施例 2	1300 ml/cm^2
実施例 3	1200 ml/cm^2
実施例 4	1300 ml/cm^2
比較例 1	測定不能
比較例 2	500 ml/cm^2 未満

10

表 2 の結果から、比較例 1 の P T F E 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 の P T F E 微孔性膜は 500 ml/cm^2 で実質的に目詰まりを起こした。

これに対し、実施例 1 ~ 4 の各 P T F E 微孔性膜は、イソプロパノールによるプレ親水化処理が不要で、それぞれ 1400 ml/cm^2 、 1300 ml/cm^2 、 1200 ml/cm^2 、 1300 ml/cm^2 まで濾過が可能であり、本発明の P T F E 微孔性膜を用いることにより濾過寿命が大幅に改善されることが分かった。

20

【 0 0 7 2 】

(実施例 5)

- フィルターカートリッジ化 -

ポリプロピレン不織布 2 枚の間に、実施例 1 の P T F E 微孔性膜を挟んで、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する。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た。

30

本発明の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】

【 0 0 7 3 】

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。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 4 】

【図 1】図 1 は、ハウジングに組込む前の一般的なブリーツフィルターエレメントの構造を表す図である。

【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。

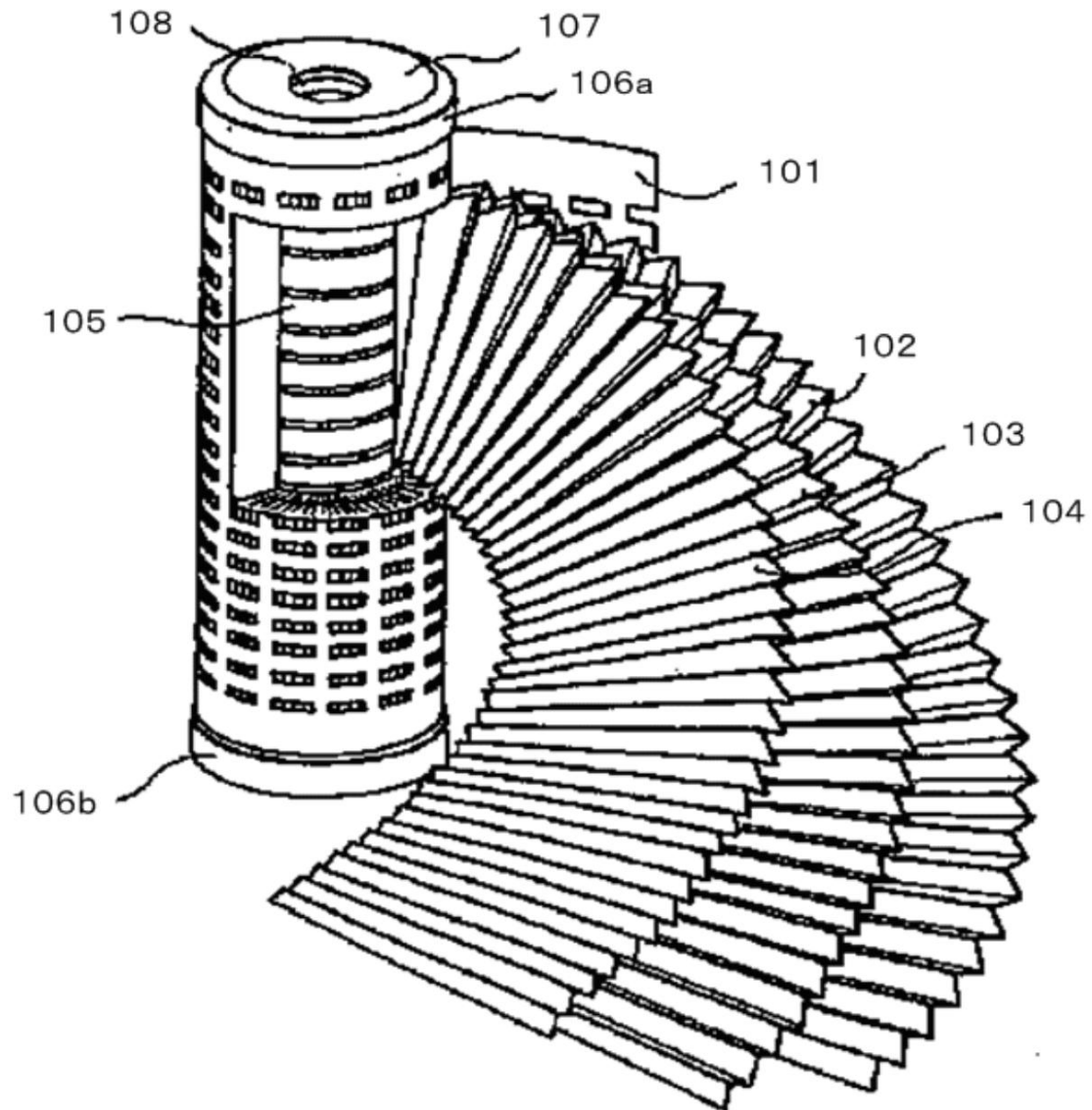
50

【符号の説明】

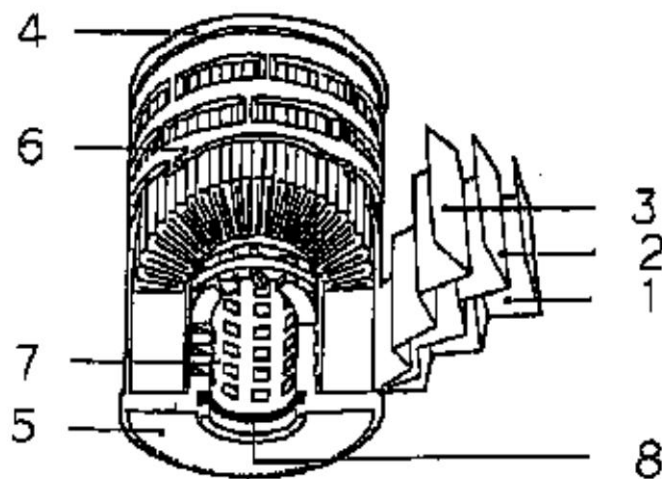
【 0 0 7 5 】

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	Oリング	10
9	フィルターメディア	
1 0	フィルターエレメント	
1 1	ハウジングカバー	
1 2	ハウジングベース	
1 3	液入口ノズル	
1 4	液出口ノズル	
1 5	エアーベント	
1 6	ドレン	
1 7	溶着部	
1 0 1	外周カバー	20
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	コアー	
1 0 6 a、1 0 6 b	エンドプレート	
1 0 7	ガスケット	
1 0 8	液体出口	

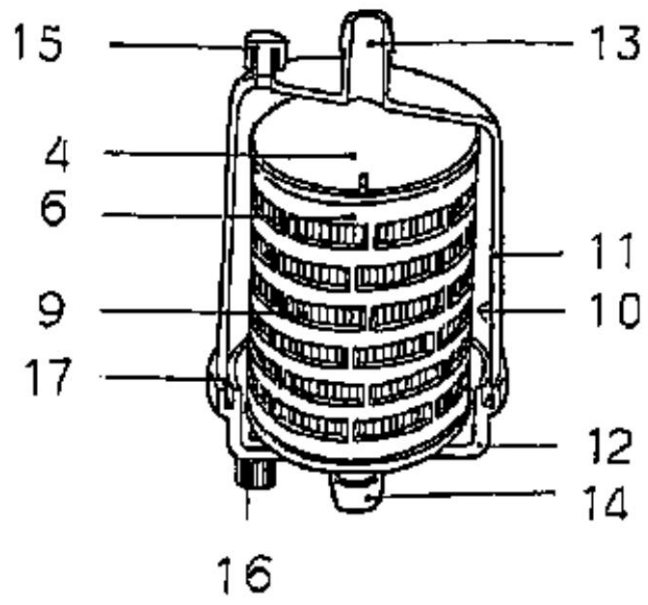
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 岡田 英孝

東京都港区西麻布2丁目26番30号 富士フイルム株式会社内

審査官 富永 正史

(56)参考文献 特表平01-502166(JP,A)
特開2007-283232(JP,A)
特開平03-038228(JP,A)
特開平04-351645(JP,A)
実開昭58-190132(JP,U)
特開2007-154153(JP,A)
特開2004-305812(JP,A)
特開平11-106553(JP,A)
特開2001-340732(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 61/00-71/82
C08J 9/28