

(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2010-58062

(P2010-58062A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/32 (2006.01)	B O 1 D 71/32	4 D 0 0 6
C O 8 J 9/26 (2006.01)	C O 8 J 9/26 1 O 2	4 F 0 7 0
C O 8 J 3/21 (2006.01)	C O 8 J 3/21 C E W	4 F 0 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-227108 (P2008-227108)	(71) 出願人	000002130
(22) 出願日	平成20年9月4日 (2008.9.4)		住友電気工業株式会社
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
		(74) 代理人	100078813
			弁理士 上代 哲司
		(74) 代理人	100094477
			弁理士 神野 直美
		(72) 発明者	柏原 秀樹
			大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
			住友電気工業株式会社大阪製作所内
		Fターム(参考)	4D006 GA06 GA07 MA03 MB13 MB15
			MB18 MC28X MC79X MC84 NA50
			PA01 PC01 PC11
			最終頁に続く

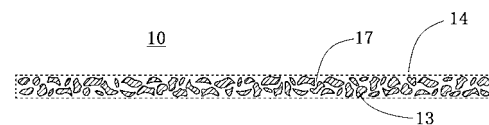
(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂多孔膜、その製造方法及びフィルター

(57) 【要約】

【課題】近年の多孔質膜に対する要求、特に孔の均一性及び耐薬品性、化学的安定性、耐熱性に関する近年の要求を満たすフッ素樹脂多孔膜及びそれを製造する方法を提供する。

【解決手段】溶剤可溶型樹脂を熱硬化性フッ素樹脂中に分散して分散液を作成する分散工程、前記分散液を製膜する製膜工程、前記熱硬化性フッ素樹脂を加熱して硬化する硬化工程、及び硬化した前記硬化した製膜から、溶剤可溶型樹脂を溶剤により溶出する溶出工程、を有する方法により製造されることを特徴とするフッ素樹脂多孔膜、及びその製造方法。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

溶剤可溶型樹脂を熱硬化性フッ素樹脂中に分散して分散液を作成する分散工程、
前記分散液を製膜する製膜工程、
製膜された前記分散液を加熱して前記熱硬化性フッ素樹脂を硬化する硬化工程、及び
硬化した分散液の製膜から、溶剤可溶型樹脂を、溶剤により溶出する溶出工程、を有する
方法により製造されることを特徴とするフッ素樹脂多孔膜。

【請求項 2】

溶剤可溶型樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエチレ
ングリコール、ポリエステル及びポリアクリルからなる群より選ばれる樹脂であることを
特徴とする請求項 1 に記載のフッ素樹脂多孔膜。

10

【請求項 3】

前記溶剤可溶型樹脂の量が、前記熱硬化性フッ素樹脂の 20 ~ 90 重量 % であることを
特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のフッ素樹脂多孔膜。

【請求項 4】

溶剤可溶型樹脂を熱硬化性フッ素樹脂中に分散して分散液を作成する分散工程、
前記分散液を製膜する製膜工程、
製膜された前記分散液を加熱して前記熱硬化性フッ素樹脂を硬化する硬化工程、及び
硬化した分散液の製膜から、前記溶剤可溶型樹脂を、溶剤により溶出する溶出工程、を
有することを特徴とするフッ素樹脂多孔膜の製造方法。

20

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載のフッ素樹脂多孔膜からなることを特徴
とするフィルター。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、分離膜モジュールを構成する多孔質分離膜（フィルター）等として用いられ
るフッ素樹脂多孔膜、その製造方法、及び前記フッ素樹脂多孔膜からなるフィルターに関
する。

【背景技術】

30

【0002】

微細な貫通孔を有する樹脂性の多孔質膜は、液体中の不純物粒子を濾過するためのフィ
ルター等として、医薬分野や、半導体製造や食品工業等、様々な分野で用いられている（
特許文献 1）。このような多孔質膜としては、微細で均一な孔を有しかつ高い気孔率であ
る薄膜が望まれる。さらに、種々の用途の中には、処理気液が腐食性を有する場合もあり
、又高温環境下で使用される場合もあるので、耐薬品性、化学的安定性、耐熱性等が要求
される場合も多い。

【0003】

そこで、ウレタン樹脂やエポキシ樹脂等に比較して耐薬品性に優れたフッ素樹脂の使用
が考えられ、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリフッ素化ビニリデ
ン（PVDF）が使用されており、又特許文献 1 では、テトラフルオロエチレン・パーフ
ルオロアルキル・ビニルエーテル共重合体（PFA）の使用が提案されている。

40

【特許文献 1】特公平 7 - 22683 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかし近年、多孔質膜のフィルターに対する要求はより高度となり、例えば、孔の均一
性、耐薬品性、化学的安定性、耐熱性等に関する要求もより高度となってきた。そこ
で、前記のような従来の多孔質膜では、これらの要求に十分に対応することが困難となっ
てきている。例えば、PVDF は、PTFE 等に比べて耐薬品性、化学的安定性、耐熱性

50

が劣るので、P V D F により近年の要求に十分対応できるフィルターを得ることは困難である。

【 0 0 0 5 】

P T F E は、フッ素樹脂の中でも耐薬品性、耐熱性等が特に優れており、この樹脂により耐薬品性、耐熱性等が特に優れた多孔質膜のフィルターを得ることができる。しかし、P T F E は溶融粘度が高いので、溶融押出等によって薄膜を製造することは不可能である。そこで、P T F E の固体粒子を、3 0 0 あるいはそれ以上の温度で熱融着させて製膜し、このようにして得られたフッ素樹脂膜を延伸して孔を形成することにより、フィルター等として用いられる多孔質膜を得る方法が採用されている。この方法によれば、孔径の制御が容易で均一な孔が得られると言われている。しかし、近年の高度な要求を考慮すると、この方法によっても孔の均一性はなお不十分であり、より均一な孔を有する多孔質膜の開発が求められている。

10

【 0 0 0 6 】

本発明は、近年の多孔質膜に対する要求、特に孔の均一性及び耐薬品性、化学的安定性、耐熱性に関する近年の要求を満たすフッ素樹脂多孔膜及びそれを製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、鋭意検討の結果、液状の熱硬化性フッ素樹脂を用い、この熱硬化性フッ素樹脂に、所定の溶剤に可溶性樹脂（溶剤可溶性樹脂）を分散させた後、熱硬化性フッ素樹脂を硬化し、その後、硬化した樹脂中に分散している前記溶剤可溶性樹脂を溶出する方法により、前記の課題を達成するフッ素樹脂多孔膜が得られることを見出し、本発明を完成した。即ち、前記の課題は、以下に示す構成からなる発明により達成される。

20

【 0 0 0 8 】

請求項 1 に記載の発明は、
溶剤可溶性樹脂を熱硬化性フッ素樹脂中に分散して分散液を作成する分散工程、
前記分散液を製膜する製膜工程、
製膜された前記分散液を加熱して前記熱硬化性フッ素樹脂を硬化する硬化工程、及び
硬化した分散液の製膜から、溶剤可溶性樹脂を、溶剤により溶出する溶出工程、を有する方法により製造されることを特徴とするフッ素樹脂多孔膜である。

30

【 0 0 0 9 】

又、請求項 4 は、
溶剤可溶性樹脂を熱硬化性フッ素樹脂中に分散して分散液を作成する分散工程、
前記分散液を製膜する製膜工程、
製膜された前記分散液を加熱して前記熱硬化性フッ素樹脂を硬化する硬化工程、及び
硬化した分散液の製膜から、前記溶剤可溶性樹脂を、溶剤により溶出する溶出工程、を有することを特徴とするフッ素樹脂多孔膜の製造方法を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

前記の本発明で用いられる熱硬化性フッ素樹脂は、フッ素を含有すること、及び硬化前は液状であり加熱により硬化することを特徴とする。硬化前は液状であるので成形や製膜が容易であり、硬化後は、熱可塑性フッ素樹脂と同様に優れた耐薬品性、化学的安定性を有する。熱硬化性フッ素樹脂としては、フッ素を含有する多官能性の化合物及び当該化合物と縮合反応する他の多官能性の化合物を含有する組成物からなるものや、フッ素を含有する重合性のモノマーからなるもの等、種々のものを挙げることができる。本発明においては、いずれの種類のものも使用することができ、耐薬品性、柔軟性、機械的強度、製造設備等の観点から適切なものが選定される。より具体的には、以下に示す（ 1 ）～（ 4 ）を例示することができる。

40

【 0 0 1 1 】

（ 1 ）式： $\text{H O O C C F}_2 [(\text{O C F}_2 \text{ C F}_2) \text{p} - (\text{O C F}_2) \text{q}] - \text{O C F}_2 \text{ C O O H}$ [式中、 $\text{p} = 2 \sim 20$ であり $\text{q} = 2 \sim 20$ である。] で表されるパーフルオロポリオキ

50

シアルカンジカルボン酸又はその誘導体、及び、前記パーフルオロポリオキシシアルカンジカルボン酸又はその誘導体と縮合重合をする多官能性化合物、からなる組成物。前記式で表わされるパーフルオロポリオキシシアルカンジカルボン酸の中でも、式中の p 、 q がそれぞれ 2 ~ 10 の範囲のものが好ましく、4 ~ 8 の範囲がより好ましく、特に平均分子量 1500 程度となる p 、 q であるものが好ましい。

【0012】

前記パーフルオロポリオキシシアルカンジカルボン酸又はその誘導体と縮合重合をする多官能性化合物としては、エポキシ化合物が例示される。エポキシ化合物としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F やノボラック樹脂等の多官能のフェノール化合物等のジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテル、テトラグリシジルエーテルを挙げることができる。中でも、多孔質膜に柔軟性を与える観点からは、下記のエポキシ 1、エポキシ 2

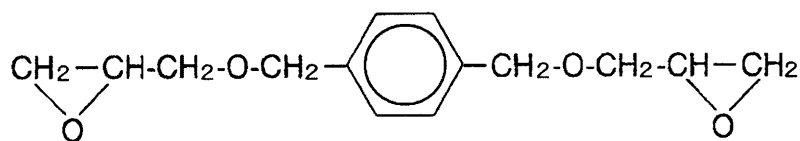
10

【0013】

エポキシ 1： 下記の構造式で表されるエポキシ樹脂

【0014】

【化 1】



20

【0015】

エポキシ 2： ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル

【0016】

この熱硬化性フッ素樹脂の組成物には、反応促進のために、ジメチルアミノメチルフェノール、N - アミノエチルピペラジン等の三級アミン類を 0 . 1 ~ 2 % 程度添加することが好ましい。

【0017】

(2) 式： $\text{HOCF}_2 - [(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_p - (\text{OCF}_2)_q] - \text{OCF}_2\text{OH}$ [式中、 $p = 2 \sim 20$ であり $q = 2 \sim 20$ である。] で表されるパーフルオロポリオキシシアルカンジハイドロキシ又はその誘導体、及び、前記パーフルオロポリオキシシアルカンジハイドロキシ又はその誘導体と縮合重合をする多官能性化合物、からなる組成物。式中の p 、 q がそれぞれ 2 ~ 10 の範囲のものが好ましく、4 ~ 8 の範囲がより好ましく、特に平均分子量 1500 程度となる p 、 q であるものが好ましい。

30

【0018】

前記パーフルオロポリオキシシアルカンジハイドロキシ又はその誘導体と縮合重合をする多官能性化合物としては、メチレンビス(4 - 1 - ファニレン)ジイソシアネート(MDI)等のイソシアネート化合物を挙げることができる。

【0019】

(3) 式： $\text{XCF}_2 - [(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_p - (\text{OCF}_2)_q] - \text{OCF}_2\text{X}$ [式中、 X はシラン官能基であり、 $p = 2 \sim 20$ であり、 $q = 2 \sim 20$ である。] で表される末端にシラン官能基を有するパーフルオロポリオキシシアルカン。

40

【0020】

式中の p 、 q がそれぞれ 2 ~ 10 の範囲のものが好ましく、4 ~ 8 の範囲がより好ましく、特に平均分子量 1500 程度となる p 、 q であるものが好ましい。シラン官能基 X としては、 $-\text{SiH}$ 、 $-\text{SiCl}$ 、 $-\text{SiOR}$ (R は、 CH_3 、 C_2H_5 等のアルキル基) が例示される。

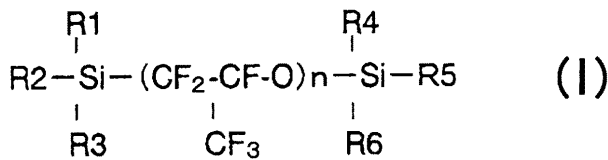
【0021】

(4) 下記式 (I)：

【0022】

50

【化 2】



〔式中、 $n = 2 \sim 50$ であり、 $\text{R}1$ 、 $\text{R}2$ 、 $\text{R}3$ 、 $\text{R}4$ 、 $\text{R}5$ 及び $\text{R}6$ はアルキル基又はアルケニル基であり、但し、 $\text{R}1$ 、 $\text{R}2$ 及び $\text{R}3$ の中の少なくとも1の基、並びに、 $\text{R}4$ 、 $\text{R}5$ 及び $\text{R}6$ の中の少なくとも1の基は、アルケニル基である。〕で表されるパーフルオロアルキルエーテルを有するシリコン化合物。

【0023】

本発明で用いられる溶剤可溶型樹脂とは、熱硬化性フッ素樹脂の硬化物を溶解せずかつ劣化させない溶剤に溶解する樹脂である。溶剤可溶型樹脂としては、液状のもの、粒子状（球状に限らない。例えば棒状のものも含む。）の固体のいずれも用いることができるが、溶剤可溶型樹脂が、熱硬化性フッ素樹脂中に分散された状態で、熱硬化性フッ素樹脂が加熱され硬化されるので、この硬化温度では分解しない樹脂が好ましい。

【0024】

溶剤可溶型樹脂として具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエチレングリコール、ポリエステル及びポリアクリルからなる群より選ばれる樹脂が挙げられる（請求項2）。

【0025】

請求項3に記載の発明は、前記溶剤可溶型樹脂の量が、前記熱硬化性フッ素樹脂の20～90重量％であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のフッ素樹脂多孔膜である。

【0026】

後述のように、硬化した分散液の製膜から、溶剤可溶型樹脂を溶出して形成された空孔同士が接触することにより膜の一方の表面から他の表面まで連続する貫通孔が形成される。従って、熱硬化性フッ素樹脂中に分散される溶剤可溶型樹脂の量が少なすぎる場合は、空孔同士の接触が生じにくく、貫通孔が形成されにくくなる。一方、量が多すぎる場合は、多孔質膜中の空孔体積の比率が大きくなり、膜の機械的強度の低下等が生じる。そこで、溶剤可溶型樹脂の量は、熱硬化性フッ素樹脂の20～90重量％程度が好ましく、より好ましくは40～70重量％程度である。

【0027】

本発明のフッ素樹脂多孔膜の製造の際には、先ず、前記熱硬化性フッ素樹脂に前記溶剤可溶型樹脂が分散され、分散液が作成される（分散工程）。この分散は、前記熱硬化性フッ素樹脂中に、前記溶剤可溶型樹脂を添加して攪拌することにより行うことができる。溶剤可溶型樹脂が液状の場合、この分散液としては、溶剤可溶型樹脂が液滴として熱硬化性フッ素樹脂中に分散されたものだけでなく、熱硬化性フッ素樹脂中に溶剤可溶型樹脂が均一に混合されたものも挙げることができる。

【0028】

熱硬化性フッ素樹脂に溶剤可溶型樹脂が均一に分散されて分散液を作成した後、当該分散液は、膜状に成形される（製膜工程）。製膜方法は特に限定されないが、型を用いる方法、平板上に前記分散液を薄く広げる方法等を挙げることができる。膜は、平面状の膜のみに限定されない。例えば、円筒状の膜も含まれる。

【0029】

製膜後、熱硬化性フッ素樹脂を加熱して硬化させる（硬化工程）。熱硬化性フッ素樹脂の硬化により、溶剤可溶型樹脂の粒子や液滴を含んだ硬化物が得られる。この硬化物を、

溶剤可溶型樹脂を溶解する溶剤と接触させて、溶剤可溶型樹脂を硬化物から溶出させる（溶出工程）。

【0030】

分散工程で、溶剤可溶型樹脂が液滴として熱硬化性フッ素樹脂中に分散される場合は、攪拌の停止後、製膜工程及び硬化工程において、時間経過とともに、液滴の結合や接触が生じ、膜の厚み方向に連続した溶剤可溶型樹脂の相が形成される。又、分散工程で、溶剤可溶型樹脂が熱硬化性フッ素樹脂中に均一混合される場合は、熱硬化性フッ素樹脂の硬化に伴って、両樹脂が分離し、膜の厚み方向に連続した溶剤可溶型樹脂の相が形成される。膜の厚み方向に連続した溶剤可溶型樹脂の相を形成するために、分散剤や乳化剤を用いてもよい。

10

【0031】

溶出工程は、溶剤可溶型樹脂を溶解する溶剤に、硬化した前記熱硬化性フッ素樹脂を浸漬して行うことができる。溶出工程では、溶剤可溶型樹脂の溶解を促進するため、熱硬化性フッ素樹脂の溶解や劣化が生じない範囲で、加熱、振動の付加、超音波の付加等を行ってもよい。

【0032】

溶剤としては、溶剤可溶型樹脂を溶解するとともに、熱硬化性フッ素樹脂を溶解せずかつ劣化させないものが用いられる。なお、ここで「溶解」とは、化学反応による分解等も含めた意味である。熱硬化性フッ素樹脂等のフッ素樹脂の硬化物は、耐溶剤性に優れているので、熱硬化性フッ素樹脂を溶解せずかつ劣化させない溶剤の選定は容易である。

20

【0033】

溶剤可溶型樹脂が溶出された結果、熱硬化性フッ素樹脂の硬化物からなる膜内には、空孔が形成される。製膜工程及び硬化工程において、溶剤可溶型樹脂の、膜の厚み方向に連続した相が形成されるので、この溶出により形成される空孔は、膜の一方の表面から他の表面まで連続する連続孔となり、貫通孔が形成される。

【0034】

上記のようにして製造された本発明のフッ素樹脂多孔膜は、熱硬化性フッ素樹脂の硬化物からなるので、優れた耐薬品性、化学的安定性を有する。又、熱硬化性フッ素樹脂として適当な種類を選定することにより優れた耐熱性も得られる。

【0035】

孔の径、均一性や気孔率は、溶剤可溶型樹脂の配合（分散）割合、分散させる際の攪拌速度、乳化剤や分散剤の添加等により影響される。従って、これらを、適当な範囲内に選定することにより、微細で均一な孔を有し、かつ高い気孔率の多孔膜を得ることもできる。そして、これらの優れた特徴を有する本発明のフッ素樹脂多孔膜は、請求項4に記載の製造方法により容易に製造することができる。

30

【0036】

請求項5に記載の発明は、前記の本発明のフッ素樹脂多孔膜からなることを特徴とするフィルターを提供するものである。前記の本発明のフッ素樹脂多孔膜は、耐薬品性、化学的安定性、耐熱性に優れるとともに、孔の均一性に優れるので、半導体製造や食品工業等の様々な分野で利用されるフィルターとして好適に用いられる。

40

【発明の効果】

【0037】

本発明のフッ素樹脂多孔膜は、耐薬品性、化学的安定性、耐熱性に優れるとともに、孔の均一性に優れる。このような優れた性質を有するフッ素樹脂多孔膜は、本発明の製造方法により容易に製造することができ、分離膜モジュールを構成するフィルター等として好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

次に、本発明を実施するための最良の形態について、図を参照しながら説明するが、本発明の範囲はこの形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で種々

50

の変更をすることができる。

【 0 0 3 9 】

[フッ素樹脂多孔膜の製造]

本発明のフッ素樹脂多孔膜の各製造工程を、図 1 に基づき説明する。

【 0 0 4 0 】

図 1 は、熱硬化性フッ素樹脂に溶剤可溶型樹脂を分散し分散液を作成する様子（分散液の作成）を示す概念断面図である。図中 7 0 は攪拌槽であり、攪拌槽 7 0 中で、液状の熱硬化性フッ素樹脂 1 3 と溶剤可溶型樹脂 1 5 が、攪拌用回転腕 7 1 により攪拌されて均一分散がされ、分散液 1 1 が作成されている。

【 0 0 4 1 】

図 2 は、分散液 1 1 が製膜され、硬化される様子、すなわち製膜工程及び硬化工程を示す概念断面図である。図 1 で示される工程で作成された分散液 1 1 は、製膜用型 8 0 に流し込まれて膜状に広がり、液状の膜 1 2 が形成される（製膜）。膜の厚みは、多孔質体の用途に応じて選定され、特に限定されない。

【 0 0 4 2 】

形成された液状の膜 1 2 は、加熱され、熱硬化性フッ素樹脂 1 3 が硬化し、溶剤可溶型樹脂 1 5 を含んだ硬化膜 1 4 が形成される。液状の膜 1 2 の加熱は、製膜用型 8 0 を加熱することにより行うことができる。

【 0 0 4 3 】

図 3 は、硬化膜 1 4 を溶剤に浸漬して、溶剤可溶型樹脂 1 5 を溶出する様子、すなわち溶出工程を示す概念断面図である。図中、9 0 は溶出槽であり、9 1 は溶剤である。硬化膜 1 4 は、溶出槽 9 0 中の溶剤 9 1 に浸漬され、この浸漬により、溶剤可溶型樹脂 1 5 は溶剤 9 1 に溶解される。図 3 は、溶剤可溶型樹脂 1 5 の一部が溶解された結果、一部に空孔 1 7 が生じている様子を示している。なお、この溶出工程では、溶剤可溶型樹脂の溶解を促進するため、熱硬化性フッ素樹脂の溶解や劣化が生じない範囲で、加熱、振動の付加、超音波の付加等を行ってもよい。

【 0 0 4 4 】

図 4 は、本発明のフッ素樹脂多孔膜を示す概念断面図である。図 4 において、1 0 は本発明のフッ素樹脂多孔膜であり、前記溶出工程において溶剤可溶型樹脂 1 5 を全て溶出し、その後全体を純水で洗浄して得られたものである。フッ素樹脂多孔膜 1 0 は、熱硬化性フッ素樹脂 1 3 の硬化物の膜であるが、溶剤可溶型樹脂 1 5 が溶解された結果生じた空孔 1 7 を有し、この空孔 1 7 は貫通孔となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 5 】

【図 1】本発明のフッ素樹脂多孔膜の製造工程を示す概念断面図である。

【図 2】本発明のフッ素樹脂多孔膜の製造工程を示す概念断面図である。

【図 3】本発明のフッ素樹脂多孔膜の製造工程を示す概念断面図である。

【図 4】本発明のフッ素樹脂多孔膜を示す概念断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 4 6 】

- 1 0 フッ素樹脂多孔膜
- 1 1 分散液
- 1 2 液状の膜
- 1 3 熱硬化性フッ素樹脂
- 1 4 硬化膜
- 1 5 溶剤可溶型樹脂
- 1 7 空孔
- 7 0 攪拌槽
- 7 1 攪拌用回転腕
- 8 0 製膜用型

10

20

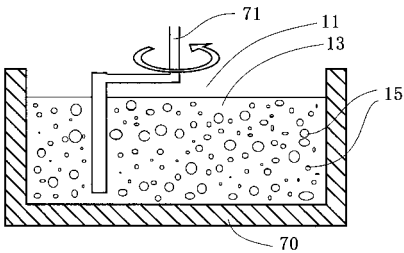
30

40

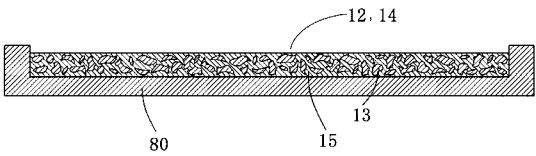
50

- 9 0 溶出槽
- 9 1 溶剂

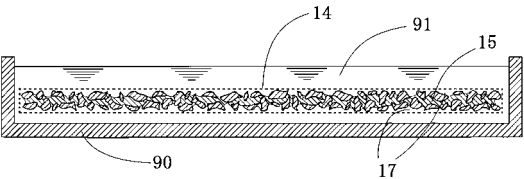
【 図 1 】



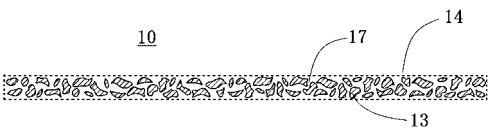
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA23 AA26 AA32 AA42 AA47 AA52 AA54 FA04 FA05 FA17
FB05 FC03 GA06
4F074 AA38 AA42 AA48 AA57 AA65 AA71 AA76 AH03 AH04 CB03
CB17 CC04X CC06X CC22X CC28X CC28Z CC29X CC29Z DA43