



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118541206 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 23

(21) 申请号 202280088811.4

林文弘 辻胁宽之

(22) 申请日 2022.11.15

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413

(30) 优先权数据

2022-030171 2022.02.28 JP

专利代理师 邵秋雨 刘继富

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.12

(51) Int. Cl.

B01D 71/36 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/042432 2022.11.15

B32B 27/30 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/162368 JA 2023.08.31

(71) 申请人 住友电工超效能高分子股份有限公司

地址 日本大阪府

申请人 住友电气工业株式会社

(72) 发明人 片山宽一 赤间三浩 桥本隆昌

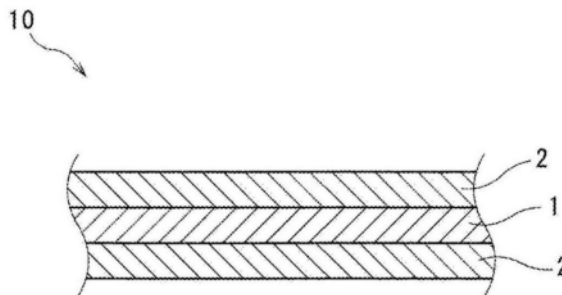
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

多孔膜层叠体

(57) 摘要

本发明的一个方面的多孔膜层叠体具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜,满足下述式(1)。P/γ>-31.6×lnRa+168... (1) (式(1)中,P为平均泡点[kPa]。γ为在上述平均泡点的测定中使用的试验液的表面张力[dyn/cm]。Ra为上述多孔膜的表面粗糙度[nm],14nm≤Ra≤96nm)。



1. 一种多孔膜层叠体,其具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜,所述多孔膜层叠体满足下述式(1),

$$P/\gamma > -31.6 \times \ln Ra + 168 \cdots (1)$$

(式(1)中,P为平均泡点[kPa], γ 为在所述平均泡点的测定中使用的试验液的表面张力[dyn/cm],Ra为所述多孔膜的表面粗糙度[nm], $14\text{nm} \leq Ra \leq 96\text{nm}$)。

2. 根据权利要求1所述的多孔膜层叠体,其满足下述式(2),

$$K < 31.6 \times \ln Ra - 58 \cdots (2)$$

(式(2)中,K为平均流量孔径[nm],Ra与所述式(1)同义)。

3. 根据权利要求2所述的多孔膜层叠体,其中,所述平均流量孔径K为58nm以下,所述表面粗糙度Ra为55nm以下。

4. 根据权利要求1~权利要求3中任一项所述的多孔膜层叠体,其中,所述多孔膜层叠体还具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔的支承膜,所述支承膜层叠于所述多孔膜的一面或两面。

多孔膜层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔膜层叠体。本申请要求在2022年2月28日提交的日本专利申请特愿2022-030171号的优先权。该日本专利申请所记载的全部记载内容通过引用而并入到本说明书中。

背景技术

[0002] 使用聚四氟乙烯的多孔膜具有聚四氟乙烯的高耐热性、化学稳定性、耐候性、不燃性、高强度、非黏合性、低摩擦系数等特性,以及具有多孔所带来的挠性、分散介质透过性、颗粒俘获性、低介电常数等特性。因此,以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜多用作半导体相关领域、液晶相关领域以及食品医疗相关领域的分散介质和气体的精密过滤器。在现有技术中,作为过滤器,近年来提出了一种多孔膜层叠体,其使用能够俘获粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的微粒的以PTFE为主成分的多孔膜(参考日本特开2010-94579号公报)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2010-94579号公报。

发明内容

[0006] 本发明的一个方面的多孔膜层叠体具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜,满足下述式(1)。

[0007]
$$P/\gamma > 31.6 \times \ln Ra + 168 \dots (1)$$

[0008] (式(1)中,P为平均泡点[kPa]。 γ 为在上述平均泡点的测定中使用的试验液的表面张力[dyn/cm]。Ra为上述多孔膜的表面粗糙度[nm], $14\text{nm} \leq Ra \leq 96\text{nm}$ 。)

附图说明

[0009] 图1是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的示意性局部剖视图。

[0010] 图2是示出多孔膜层叠体的表面粗糙度与平均泡点相对于试验液的表面张力的比的关系的图表。

[0011] 图3是示出多孔膜层叠体的表面粗糙度与多孔膜层叠体的平均流量孔径的关系的图表。

具体实施方式

[0012] [本发明要解决的问题]

[0013] 在上述领域中,由于进一步的技术革新、要求的不断提高,需要更高性能的精密过滤器。具体而言,在半导体领域、液晶领域中,集成度逐年提高,光致抗蚀剂被微细化至 $0.5\mu\text{m}$ 以下的区域。因此,需要能够可靠地俘获这样的微细颗粒的精密过滤器。这些精密过滤器主要作为洁净室的外部空气处理用过滤器、药液的过滤器等使用,其性能也影响产品的成

品率。此外,在食品医疗相关领域中,由于近年来安全意识的提高,强烈要求对微小异物的除去性。

[0014] 本发明是基于这样的情况而完成的,其目的在于提供一种微粒俘获性能优异的多孔膜层叠体膜。

[0015] [本发明的效果]

[0016] 根据本发明,能够提供微粒俘获性能优异的多孔膜层叠体。

[0017] [本发明的实施方式的说明]

[0018] 首先,列出本发明的实施方式进行说明。

[0019] [1]本发明的一个方面的多孔膜层叠体具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜,该多孔膜层叠体满足下述式(1)。

[0020] $P/\gamma > -31.6 \times \ln Ra + 168 \dots (1)$

[0021] (式(1)中,P为平均泡点[kPa]。 γ 为在上述平均泡点的测定中使用的试验液的表面张力[dyn/cm]。Ra为上述多孔膜的表面粗糙度[nm], $14\text{nm} \leq Ra \leq 96\text{nm}$ 。)

[0022] 上述平均泡点P与多孔膜内部的孔(喉部,throat)的大小相关,多孔膜内部的纤维密度越高,平均泡点P的值越高。另一方面,上述表面粗糙度Ra表示多孔膜入口的孔的大小,多孔膜表面的纤维密度越高,表面粗糙度Ra的值越小。通过表面粗糙度Ra为14nm以上且96nm以下,能够使微粒俘获性能良好。在 P/γ 小于 $-31.6 \times \ln Ra + 168$ 的情况下,表示多孔膜的纤维密度在多孔膜入口(多孔膜表面)比在多孔膜内部低,沿厚度方向流动的颗粒与纤维碰撞的机会少,因此,俘获性能变低。此外,因为微粒的俘获集中在多孔膜内部的喉部进行,所以较早地引起孔的堵塞,因此,多孔膜的寿命变短。因此,在该多孔膜层叠体满足上述式(1)的情况下,即,当 P/γ 大于 $-31.6 \times \ln Ra + 168$ 时,表示从多孔膜入口(多孔膜表面)到内部纤维密度高,沿厚度方向流动的颗粒与纤维碰撞的机会增加,因此,俘获性能提高。此外,由于从表面向内部在大范围内俘获颗粒,所以难以产生堵塞,因此,能够期待多孔膜的寿命变长的效果。

[0023] 上述“主成分”是指以质量换算计含量最大的成分,是指例如含量为90质量%以上、优选为95质量%以上的成分。上述“平均泡点P”表示平均流量孔径压强。平均流量孔径压强是指:通过使用细孔径分布测定器等的泡点法(ASTM F316-86、JISK3832),对于多孔膜干燥的情况和多孔膜被试验液(试剂)润湿的情况,测定施加于多孔膜的压差与透过多孔膜的空气流量的关系,将得到的图表分别作为干曲线和润湿曲线,将使干曲线的流量为1/2的曲线与润湿曲线的交点处的压差作为平均流量孔径压强P(Pa)。上述“平均泡点P”使用表面张力为15.9mN/m的1,1,2,3,3,3氧化丙烯六氢氟酸作为试验液,通过细孔直径分布测定装置(例如PMI公司制Perm Porometer“CFP-1500A”)进行测定。上述“表面粗糙度Ra”能够通过在使用扫描型探针显微镜(株式会社岛津制作所制“SPM-9700HT”)观察形状和相位后,分析观察图像的粗糙度从而求出。作为悬臂的条件,弹簧常数设为2N/m、共振频率设为70kHz、尖端曲率半径设为7nm以下。此外,扫描区域设为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$,像素数设为 256×256 。在剥离支承膜后切出多孔膜,测定该多孔膜的外侧(表面)的任意两处的表面粗糙度,将其平均值作为表面粗糙度Ra。另外,在多孔膜层叠体中存在多层多孔膜的情况下,在具有第一主面和第二主面的该多孔膜层叠体中,求出位于最靠第一主面侧的多孔膜的该第一主面侧的面上的任意两处的表面粗糙度的平均值、和位于最靠第二主面侧的多孔膜的第二主面侧的面上的

任意两处的表面粗糙度的平均值,将这些平均值之和除以2,由此求出表面粗糙度Ra。

[0024] [2]在上述[1]中,该多孔膜层叠体优选满足下述式(2)。

[0025] $K < 31.6 \times \ln Ra - 58 \dots (2)$

[0026] (式(2)中,K为平均流量孔径[nm]。Ra与上述式(1)同义。)

[0027] 上述平均流量孔径K是指在厚度方向上最窄的喉部部分(狭小孔径尺寸)。平均流量孔径K为 $31.6 \times \ln Ra - 58$ 以上意味着在从喉部朝向表面的厚度范围内孔径大,沿厚度方向流动的颗粒与孔碰撞的机会少,因此,俘获性能变低。另一方面,平均流量孔径K小于 $31.6 \times \ln Ra - 58$ 意味着至少包含从表面侧到喉部部分的截面范围的孔径小,沿厚度方向流动的颗粒与孔碰撞的机会增加,因此,俘获性能变高。

[0028] “平均流量孔径”能够按照ASTM F316-03、JIS-K3832(1990)通过使用细孔径分布测定器等的泡点法进行测定。具体而言,对于多孔膜干燥的情况和多孔膜被试验液润湿的情况,测定施加于多孔膜的压差与透过多孔膜的空气流量的关系,将得到的图表分别作为干曲线和润湿曲线,将使干曲线的流量为1/2的曲线与润湿曲线的交点处的压差作为P(Pa),此时,平均流量孔径为由式 $d = c\gamma/P$ 表示的d(nm)的值。在此,上述c为常数2860,上述 γ 为试验液的表面张力(dyn/cm=mN/m)。作为试验液,可举出例如1,1,2,3,3,3氧化丙烯六氟氟酸($\gamma:15.9$ dyn/cm)、异丙醇($\gamma:20.8$ mN/m)、氢氟醚($\gamma:15.9$ dyn/cm)等。作为上述细孔直径分布测定装置,可举出例如PMI公司制Perm Porometer“CFP-1500A”,能够根据通过细孔直径分布测定装置测定的孔径分布来计算。

[0029] [3]在上述[2]中,在该多孔膜层叠体中,优选上述平均流量孔径K为58nm以下,优选上述表面粗糙度Ra为55nm以下。通过表示该多孔膜层叠体内部的孔径的平均流量孔径K为58nm以下,能够进一步提高该多孔膜层叠体的微粒俘获性能。此外,通过该多孔膜层叠体的上述表面粗糙度Ra为55nm以下,该多孔膜层叠体的纤维长变短,纤维密度变高,因此形成该多孔膜层叠体的表面的孔的纤维彼此的距离小。在该多孔膜层叠体中,通过将多孔膜层叠体内部的孔径和多孔膜层叠体表面的孔径这两者规定为规定的范围以下,能够进一步提高微粒俘获性能。

[0030] [4]在上述[1]~[3]的任一者中,优选该多孔膜层叠体还具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔的支承膜,上述支承膜层叠于上述多孔膜的一面或两面。通过该多孔膜层叠体具有一层或多层多孔的支承膜、上述支承膜层叠于上述多孔膜的一面或两面,在支承膜与多孔膜的界面,膜厚方向的贯通孔的路径变得复杂,颗粒变得容易被俘获,因此,该多孔膜层叠体能够在提高俘获性能的同时提高多孔膜层叠体的机械强度和寿命。此外,通过上述支承膜以聚四氟乙烯为主成分,能够提高耐热性、化学稳定性等。

[0031] [本发明的实施方式的详细情况]

[0032] 以下,参考附图对本发明的优选的实施方式进行说明。

[0033] <多孔膜层叠体>

[0034] 该多孔膜层叠体具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜。此外,该多孔膜层叠体优选还具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔的支承膜,上述支承膜层叠于上述多孔膜的一面或两面。即,该多孔膜层叠体能够在多层或多孔膜上自由组合一层或多层支承膜而层叠。通过该多孔膜层叠体具有一层或多层多孔的支承膜、上述支承膜层叠于一层或多层多孔膜中的任一多孔膜的一面或两面,该支承膜作为多孔膜的保护材料

发挥功能,因此,该多孔膜层叠体能够在提高俘获性能的同时提高多孔膜层叠体的机械强度和寿命。

[0035] 图1是示出本发明的一个实施方式的多孔膜层叠体的示意性局部剖视图。图1所示的多孔膜层叠体10具有多孔膜1和层叠于上述多孔膜1的两面的多孔的支承膜2。在多孔膜层叠体10中,具有层叠于多孔膜1的两面的多孔的支承膜2。

[0036] 该多孔膜层叠体10具有一层或多层以聚四氟乙烯为主成分的多孔膜,满足下述式(1)。

$$P/\gamma > 3.16 \times 10^{-3} \ln R_a + 1.68 \dots (1)$$

[0038] 上述式(1)中,P为平均泡点[kPa]。 γ 为在上述平均泡点的测定中使用的试验液的表面张力[dyn/cm]。 R_a 为上述多孔膜的表面粗糙度[nm], $14\text{nm} \leq R_a \leq 96\text{nm}$ 。

[0039] 该多孔膜层叠体10通过满足上述式(1),微粒俘获性能优异。

[0040] 作为多孔膜层叠体10的平均泡点的下限,优选为500kPa,更优选为800kPa。另一方面,多孔膜层叠体10的异丙醇泡点的上限没有特别限定。在上述多孔膜层叠体10的平均泡点小于500kPa的情况下,多孔膜层叠体10的液体保持力有可能变得不充分。

[0041] 该多孔膜层叠体10优选满足下述式(2)。

$$K < 3.16 \times 10^{-5} R_a \dots (2)$$

[0043] 上述式(2)中,K为平均流量孔径[nm]。 R_a 与上述式(1)同义。

[0044] 该多孔膜层叠体10通过满足上述式(2),微粒俘获性能优异。

[0045] 作为多孔膜层叠体10的平均流量孔径K的上限,优选为87nm,更优选为58nm,进一步优选为51nm,特别优选为40nm。通过多孔膜1的平均流量孔径K的上限为上述上限以下,多孔膜1的微粒俘获性能优异。另一方面,作为多孔膜1的平均流量孔径K的下限,优选为15nm,更优选为20nm。在多孔膜1的平均流量孔径K小于上述下限的情况下,多孔膜1的压强损失有可能增大。

[0046] [多孔膜]

[0047] 多孔膜1由以聚四氟乙烯为主成分的双轴拉伸多孔膜构成。该双轴拉伸多孔膜是将以PTFE为主成分的片的表面沿正交的两个方向拉伸而多孔化的膜。多孔膜1在防止微细的杂质透过的同时使过滤液在厚度方向透过。上述聚四氟乙烯也包含改性聚四氟乙烯。“改性聚四氟乙烯”是指共聚了少量、优选相对于四氟乙烯为1/50(摩尔比)以下的六氟丙烯(HFP)、烷基乙烯基醚(AVE)、氯三氟乙烯(CTFE)等的聚四氟乙烯。

[0048] 在上述PTFE中,优选高分子量的PTFE。通过使用高分子量的PTFE粉末,能够在防止拉伸时空孔过度扩大、多孔膜开裂的同时促进纤维状骨架的生长。此外,能够减少多孔膜内的结节,形成致密地形成有微小的空孔的多孔膜。

[0049] 作为形成多孔膜1的PTFE粉末的数均分子量的下限,优选为1200万,更优选为2000万。另一方面,作为形成多孔膜1的PTFE粉末的数均分子量的上限,优选为5000万,更优选为4000万。在形成多孔膜1的PTFE粉末的数均分子量小于上述下限的情况下,多孔膜1的孔径变大,过滤处理的精度有可能降低。另一方面,在形成多孔膜1的PTFE粉末的数均分子量大于上述上限的情况下,多孔膜1的形成可能会变得困难。需要说明的是,“数均分子量”由成型品的比重求出,但PTFE的分子量根据测定方法不同而偏差大,难以准确测定,因此根据测定方法的不同,有时也不在上述范围内。

[0050] 作为多孔膜1的平均厚度的下限,优选为 $1\mu\text{m}$,更优选为 $5\mu\text{m}$ 。另一方面,作为多孔膜1的平均厚度的上限,优选为 $50\mu\text{m}$,更优选为 $40\mu\text{m}$ 。当上述平均厚度小于上述下限时,多孔膜1的强度有可能会变得不充分。另一方面,当上述平均厚度大于上述上限时,多孔膜1不必要地变厚,在使过滤液透过时的压强损失有可能会变大。通过多孔膜1的平均厚度在上述范围,能够兼顾多孔膜1的强度和过滤处理效率。“平均厚度”是指任意十处的厚度的平均值,在样品中央部的MD方向通过冷冻断裂进行截面加工后,使用扫描电子显微镜(SEM、日立高新技术株式会社制“SU8020”)进行观察,测长多孔膜1的膜厚,从而求出。

[0051] 作为多孔膜1的表面粗糙度Ra的上限,为 96nm ,更优选为 55nm 。在多孔膜1的表面粗糙度Ra大于上述上限的情况下,多孔膜1的表面的纤维的致密度变低,空孔尺寸大,因此微粒俘获性能可能变得不充分。另一方面,作为多孔膜1的表面粗糙度Ra的下限,为 14nm ,优选为 17nm 。

[0052] 作为多孔膜1的平均纤维长的上限,优选为 2300nm ,更优选为 1800nm 。当上述平均纤维长大于 2300nm 时,多孔膜1的纤维密度变低,微粒俘获性能有可能变得不充分。另一方面,作为上述平均纤维长的下限,优选为 100nm ,更优选为 150nm 。在上述平均纤维长小于 100nm 的情况下,有可能压强损失增大。“多孔膜的平均纤维长”是指沿纵向将通过扫描型电子显微镜得到的多孔膜1的SEM像十等分,从各区域随机选择三根纤维测长纤维长并进行平均的值。

[0053] 作为多孔膜1的葛尔莱秒数的上限,优选为 100 秒,更优选为 80 秒。当葛尔莱秒数大于上述上限时,多孔膜1的过滤效率有可能降低。另一方面,作为葛尔莱秒数的下限,优选为 1 秒,更优选为 3 秒。在葛尔莱秒数小于上述下限的情况下,多孔膜1的孔径变得过大,微粒俘获性能有可能降低。“葛尔莱秒数”是指按照JIS-P8117(2009)测定的、 100cm^3 的空气以 1.22kPa 的平均压强差通过 6.42cm^2 的试样的时间。

[0054] 作为多孔膜1的孔隙率的上限,优选为 90% ,更优选为 85% 。另一方面,作为多孔膜1的孔隙率的下限,优选为 40% ,更优选为 50% 。在多孔膜1的孔隙率大于 90% 的情况下,多孔膜1的微粒俘获性能有可能会变得不充分。另一方面,在多孔膜1的孔隙率小于 40% 的情况下,多孔膜1的压强损失有可能会增大。

[0055] 多孔膜1除了含有PTFE以外,也可以在不损害本发明的期望的效果的范围内含有其它氟树脂、添加剂。

[0056] [支承膜]

[0057] 支承膜2为多孔体,优选以聚四氟乙烯为主成分。通过支承膜2以聚四氟乙烯为主成分,能够提高耐热性、化学稳定性等。

[0058] 作为支承膜2的平均厚度的上限,优选为 $20\mu\text{m}$,更优选为 $15\mu\text{m}$ 。另一方面,作为支承膜2的平均厚度的下限,优选为 $2\mu\text{m}$,更优选为 $5\mu\text{m}$ 。在支承膜2的平均厚度大于 $20\mu\text{m}$ 的情况下,多孔膜层叠体10的压强损失有可能会增大。另一方面,在支承膜2的平均厚度小于 $2\mu\text{m}$ 的情况下,多孔膜层叠体10的强度有可能会变得不充分。

[0059] 作为支承膜2的平均流量孔径的下限,优选为 $0.08\mu\text{m}$,更优选为 $0.10\mu\text{m}$ 。另一方面,作为上述平均流量孔径的上限,优选为 $3.00\mu\text{m}$,更优选为 $1.50\mu\text{m}$ 。在支承膜2的平均流量孔径小于 $0.08\mu\text{m}$ 的情况下,多孔膜层叠体10的压强损失有可能会增大。另一方面,在支承膜2的平均流量孔径大于 $3.00\mu\text{m}$ 的情况下,支承膜2的强度有可能会变得不充分。

[0060] [多孔膜层叠体的制造方法]

[0061] 对于该多孔膜层叠体具有例如多孔膜和支承膜的情况下的多孔膜层叠体的制造方法的一个实施方式进行说明。该多孔膜层叠体的制造方法例如包括：由PTFE的粉末与液态润滑剂的混炼物成型为片的工序、将作为成型体的片拉伸的工序、以及层叠上述拉伸的工序后得到的多孔膜和支承膜的工序。

[0062] (成型工序)

[0063] 在成型工序中,将通过乳液聚合等制造的PTFE的粉末与液态润滑剂的混炼物用冲压挤出机挤出,成型为片。原料的PTFE的颗粒是指由PTFE的微细颗粒构成的粉体。作为PTFE的粉末,能够举出例如作为由PTFE的微细颗粒构成的粉体的通过乳液聚合而制造的PTFE细粉末、通过悬浮聚合而制造的PTFE模塑粉。

[0064] 作为上述液态润滑剂,能够使用以往在挤出法中使用的各种润滑剂。作为该液态润滑剂,可举出例如:溶剂石脑油、白油等石油系溶剂,十一烷等烃油,甲苯、二甲苯等芳香族烃类,醇类,酮类,酯类,硅油,氟氯烃油,在这些溶剂中溶解了聚异丁烯、聚异戊二烯等聚合物的溶液,包含表面活性剂的水或水溶液等,这些能够单独使用或混合使用两种以上。但是,从混合的均匀性的观点出发,优选使用单一成分的液态润滑剂。

[0065] 作为上述液态润滑剂相对于100质量份的PTFE粉末的混合量的下限,优选为10质量份,更优选为16质量份。另一方面,作为液态润滑剂的混合量的上限,优选为40质量份,更优选为25质量份。在液态润滑剂的混合量小于10质量份的情况下,挤出有可能会变得困难。另一方面,在液态润滑剂的混合量大于40质量份的情况下,后述的压缩成型有可能会变得困难。

[0066] 在多孔膜的形成材料中,除了液态润滑剂以外,也可以根据目的包含其它添加剂。作为其它添加剂,能够举出例如:用于着色的颜料,用于改善耐磨损性、防止低温流动、易于生成孔隙等的炭黑、石墨、二氧化硅粉、玻璃粉、玻璃纤维、硅酸盐类、碳酸盐类等无机填充剂,金属粉,金属氧化物粉,金属硫化物粉等。此外,为了有助于多孔结构的生成,可以以粉末或溶液的状态配合通过加热、萃取、溶解等可除去或分解的物质,例如氯化铵、氯化钠、除了PTFE以外的塑料、橡胶等。

[0067] 在本工序中,例如,首先,将上述PTFE粉末与液态润滑剂混合,然后利用压缩成型机压缩成型为作为一次成型体的块体。接下来,将该块体在室温(例如25℃)以上且50℃以下以例如10mm/分钟以上且30mm/分钟以下的冲压速度挤出成型为片状。进而,将该片状体用压延辊等进行压延,由此得到平均厚度为250μm以上且350μm以下的PTFE片。

[0068] 该PTFE片所包含的液态润滑剂可以在片的拉伸后除去,优选在拉伸前除去。液态润滑剂的除去能够通过加热、萃取、溶解等进行。在进行加热的情况下,能够通过例如用130℃以上且220℃以下的热辊将PTFE片进行辊压来除去液态润滑剂。在使用硅油、氟氯烃油等沸点较高的物质作为液态润滑剂的情况下,优选通过萃取来除去。

[0069] (拉伸工序)

[0070] 在本工序中,将作为成型体的上述PTFE片双轴拉伸。通过本工序,能够形成孔隙,得到多孔膜。在本工序中,通过沿纵向(流动方向)和与纵向正交的横向(宽度方向)依次拉伸PTFE片,得到双轴拉伸多孔膜。

[0071] 为了使多孔结构变得致密,PTFE片的拉伸优选在高温进行。作为拉伸时的温度的

下限,优选为60℃,更优选为120℃。另一方面,作为拉伸时的温度的上限,优选为300℃,更优选为280℃。在拉伸时的温度低于60℃的情况下,孔径有可能会变得过大。相反,在拉伸时的温度高于300℃的情况下,孔径有可能会变得过小。

[0072] 进而,双轴拉伸多孔膜优选在拉伸后进行热定形。通过进行热定形,能够防止双轴拉伸多孔膜的收缩,更可靠地维持多孔结构。作为热定形的具体方法,能够使用例如将双轴拉伸多孔膜的两端固定,在200℃以上且500℃以下的温度保持0.1分钟以上且20分钟以下的方法。另外,在以多段进行拉伸的情况下,优选在各段后进行热定形。

[0073] (层叠工序)

[0074] 在本工序中,层叠上述拉伸工序后得到的多孔膜和支承膜,将它们加热,由此形成多孔膜层叠体。具体而言,一层或多层支承膜层叠于一层或多层多孔膜中的任一个的一面或两面。

[0075] 作为将多孔膜层叠于上述支承膜的方法,能够举出例如通过加热进行熔接的方法、使用黏合剂或黏着剂进行黏合的方法等。

[0076] 作为通过加热进行熔接的方法,具体而言,首先,将该多孔膜层叠体层叠于例如支承膜的一面,通过加热该层叠体使各层在边界热熔接而一体化,得到多孔膜层叠体。作为该加热温度的下限,优选为PTFE的玻璃化转变温度即327℃,更优选为360℃。另一方面,作为加热温度的上限,优选为400℃。在加热温度小于327℃的情况下,各层的热熔接有可能会变得不充分。另一方面,在加热温度大于400℃的情况下,各层有可能会变形。此外,作为上述加热时间,优选为0.5分钟以上且3分钟以下。

[0077] 作为在使用黏合剂或黏着剂进行黏合的方法中的黏合剂、黏着剂,从耐热性、耐化学品性等观点出发,优选具有可溶于溶剂性或热塑性的氟树脂或氟橡胶。

[0078] (亲水化处理)

[0079] 可以对如上所述进行而得到的多孔膜层叠体进行亲水化处理。该亲水化处理是对多孔膜层叠体含浸亲水性材料并进行交联的处理。作为该亲水性材料,能够举出聚乙烯醇(PVA)、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)、丙烯酸酯树脂等。在这些之中,优选容易吸附在PTFE的纤维表面、能均匀地进行含浸的PVA。

[0080] 具体而言,上述亲水化处理能够按照例如以下的步骤进行。首先,将多孔膜层叠体在异丙醇(IPA)中浸渍0.25分钟以上且2分钟以下,然后,在浓度为0.5质量%以上且0.8质量%以下的PVA水溶液中浸渍5分钟以上且10分钟以下。然后,将多孔膜层叠体在纯水中浸渍2分钟以上且5分钟以下后,通过添加交联剂或照射电子束进行交联。在该交联后,用纯水水洗多孔膜层叠体,在常温(25℃)以上且80℃以下进行干燥,由此能够将多孔膜层叠体的表面亲水化。另外,作为上述交联剂,可使用例如形成戊二醛交联、对苯二甲醛交联等的交联剂。此外,作为上述电子束,能够使用例如6MRad的电子束。

[0081] 根据该多孔膜层叠体,通过具有一层或多层该多孔膜层叠体,过滤处理的精度优异。因此,适合作为在半导体相关领域、液晶相关领域以及食品医疗相关领域中的清洗、剥离、药液供给等用途中使用的分散介质和气体的精密过滤器。

[0082] [其它实施方式]

[0083] 应当认为,本次所公开的实施方式在各方面都是示例,而不是限制性的。本发明的范围由权利要求书所表示,而不限定于上述实施方式的构成,旨在包括与权利要求书等同

的含义和范围内的所有变更。

[0084] 实施例

[0085] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0086] <多孔膜层叠体>

[0087] [试验No.1]

[0088] 调节作为原料粉末的六氟丙烯与四氟乙烯的共聚物(FEP改性PTFE(在IR光谱中存在HFP的吸收,第二熔化热28.6J/g,分子量约400万))的细粉末的水性分散体(分散介质:水,固体成分浓度约55质量%)。

[0089] 接下来,将厚度50 μm 的铝箔以没有褶皱的方式在玻璃平板上展开并固定,滴加上述调节的分散体后,通过滑动NB公司(NIPPON BEARING CO.,LTD.)制的不锈钢制的滑动轴(不锈钢细轴SNSF型,外径20mm),将改性PTEE的分散体均匀地铺展到铝箔的一面。将该箔经过在80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥60分钟、在250 $^{\circ}\text{C}$ 加热1小时、在340 $^{\circ}\text{C}$ 加热1小时的各工序后,自然冷却,形成固定在铝箔上的FEP改性PTEE薄膜(FEP改性PTEE制无孔膜)。加热的FEP改性PTFE在大气下等高浓度氧存在下热分解而变得凹凸不平,表面粗糙度提高,因此,为了抑制该作用,在非活性气体气氛下(氮气)进行加热。接下来,用盐酸溶解除去铝箔,得到FEP改性PTEE薄膜(FEP改性PTEE制无孔膜)。

[0090] 接下来,用特别制的横轴拉伸机,在入口夹具宽度230mm、出口690mm、拉伸区域的长度1m、线速度6m/分钟、25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行3倍的拉伸。然后,用特别制的横轴拉伸机,在入口夹具宽度300mm、出口750mm、拉伸区域的长度1m、线速度6m/分钟、140 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行3倍的拉伸。通过该拉伸,得到平均厚度为0.001mm的试验No.1的多孔膜。

[0091] 接下来,作为原料粉末,使用PTFE细粉末A(第二熔化热26.0J/g,分子量约500万),按照下述顺序制作PTFE片,作为支承膜。首先,相对于100质量份的PTFE细粉末,以23质量份的比例混合作为液态润滑剂的溶剂石脑油(出光石油株式会社制“Supasol FP-25”)。接下来,将上述混合物放入到成型机进行压缩成型,得到块状成型物。接下来,将该块状成型物连续地挤出成型为片状后,使其通过压延辊,进而为了除去液态润滑剂而使其通过加热辊(130 $^{\circ}\text{C}$ ~220 $^{\circ}\text{C}$),卷绕在辊上,形成平均厚度320 μm 的PTFE片。接下来,在辊温度250 $^{\circ}\text{C}$ ~280 $^{\circ}\text{C}$ 沿纵向(流动方向)进行3.5倍拉伸。接着,用夹具夹住纵向拉伸后的膜的宽度方向的两端,在150 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下沿与流动方向垂直的方向即横向进行23倍拉伸。以该状态在285 $^{\circ}\text{C}$ 保持0.25分钟~1分钟,进行热定形。使像这样拉伸的片通过360 $^{\circ}\text{C}$ 的加热炉来烧结1.5分钟。由此,得到平均厚度为0.008mm、平均流量孔径为235nm、平均泡点为194kPa、葛尔莱秒数为13秒以及聚苯乙烯颗粒俘获率为0%的支承膜。

[0092] 接下来,制作具有三层结构的试验No.1的多孔膜层叠体,上述三层结构具有图1所示的两层支承膜、配设在该一对的支承膜之间的一层多孔膜。在将上述支承膜层叠于试验No.1的多孔膜的工序中,在将支承膜层叠于试验No.1的多孔膜的两面后,在370 $^{\circ}\text{C}$ 加热100秒,使各层的边界热熔接而一体化。由此,得到平均厚度为0.019mm的试验No.1的多孔膜层叠体。另外,试验No.1~试验No.7的多孔膜层叠体的平均厚度使用标准型数字厚度计测定三处的膜厚,计算平均值。

[0093] [试验No.2]

[0094] 使用PTFE细粉末B(第二熔化热15.8J/g,分子量约2800万)作为原料粉末。这里使

用的PTFE细粉末B是将从乳液聚合四氟乙烯而生成的PTFE颗粒(一次颗粒)构成的物质(乳液聚合品)干燥、造粒而成的粉体。相对于100质量份的PTFE细粉末B,以12质量份的比例混合作为液态润滑剂的溶剂石脑油。将上述混合物放入到成型机进行压缩成型,得到块状成型物。接下来,将该块状成型物连续地挤出成型为片状后,使其通过压延辊,进而为了除去液态润滑剂而使其通过加热辊(130℃~220℃),卷绕在辊上,形成平均厚度320μm的PTFE片。接下来,在辊温度250℃~280℃沿纵向(流动方向)进行4倍拉伸。接着,用夹具夹住纵向拉伸后的膜的宽度方向的两端,在150℃的气氛下沿与流动方向垂直的方向即横向进行27倍拉伸。以该状态在285℃保持0.25分钟~1分钟,进行热定形。通过该拉伸,得到平均厚度为0.021mm的试验No.2的多孔膜。

[0095] 使像这样拉伸的片通过360℃的加热炉来烧结1.5分钟,得到试验No.2的多孔膜。接下来,通过与No.1的多孔膜层叠体同样的工序,得到平均厚度为0.021mm的试验No.2的多孔膜层叠体。

[0096] [试验No.3~No.4]

[0097] 使纵向拉伸为8倍的拉伸倍率、横向拉伸为25倍的拉伸倍率,除此以外,通过与No.2的多孔膜层叠体同样的工序,得到平均厚度为0.036mm的试验No.3和平均厚度为0.028mm的No.4的多孔膜层叠体。

[0098] [试验No.5]

[0099] 相对于100质量份的PTFE细粉末B,以18质量份的比例混合作为液态润滑剂的溶剂石脑油,以及使纵向拉伸为2倍的拉伸倍率、横向拉伸为27倍的拉伸倍率,除此以外,通过与No.2的多孔膜层叠体同样的工序,得到平均厚度为0.036mm的试验No.5的多孔膜层叠体。

[0100] [试验No.6]

[0101] 使用PTFE细粉末C(第二熔化热17.0J/g,分子量约2300万)作为原料粉末,相对于100质量份的PTFE细粉末C,以14质量份的比例混合作为液态润滑剂的溶剂石脑油,以及使纵向拉伸为5倍的拉伸倍率、横向拉伸为20倍的拉伸倍率,除此以外,通过与No.2的多孔膜层叠体同样的工序,得到平均厚度为0.052mm的试验No.6的多孔膜层叠体。

[0102] [试验No.7]

[0103] 使纵向拉伸为4倍的拉伸倍率、横向拉伸为22倍的拉伸倍率,除此以外,通过与No.6的多孔膜层叠体同样的工序,得到平均厚度为0.024mm的试验No.7的多孔膜层叠体。

[0104] <评价>

[0105] [平均流量孔径]

[0106] 试验No.1~试验No.7的多孔膜层叠体的平均流量孔径K按照以下的步骤计算。首先,对于试验No.1~试验No.7的多孔膜和多层膜层叠体,按照ASTM F316-03、JIS-K3832(1990),使用表面张力为15.9dyn/cm的1,1,2,3,3,3氧化丙烯六氢氟酸(PMI公司制“GALWICK”)作为试验液,通过细孔径分布测定器(PMI公司制Perm Porometer“CFP-1500A”)测定孔径分布。然后,由孔径分布求出平均流量孔径[nm]。

[0107] [多孔膜的平均纤维长]

[0108] 试验No.1~试验No.7的多孔膜的平均纤维长[nm]通过上述方法测定。

[0109] [葛尔莱秒数]

[0110] 试验No.1~试验No.7的多孔膜层叠体的葛尔莱秒数[秒]通过上述方法测定。

[0111] [聚苯乙烯颗粒俘获率]

[0112] 试验No.1~试验No.7的多孔膜层叠体的聚苯乙烯颗粒俘获率[%]如下测定:使含有浓度12ppb的Thermo Fisher Scientific制聚苯乙烯颗粒G40(标称直径0.04 μm)的0.1%辛苯聚醇(陶氏化学公司制“Triton X-100”)的水溶液通过,收集通过500ml后的滤液,由此进行测定。然后,根据用分光荧光光度计(株式会社岛津制作所制“分光荧光光度计RF-6000”)测定的聚苯乙烯颗粒的滤液的荧光光度,计算滤液中的聚苯乙烯颗粒的浓度。接下来,由下式计算颗粒保持率。

[0113] 颗粒保持率[%] = $\{([供给液中的聚苯乙烯颗粒的浓度] - [滤液中的聚苯乙烯颗粒的浓度]) / [供给液中的聚苯乙烯颗粒的浓度]\} \times 100$

[0114] [多孔膜层叠体的平均泡点和多孔膜的表面粗糙度]

[0115] 试验No.1~试验No.7的多孔膜层叠体的平均泡点和多孔膜的表面粗糙度通过上述方法测定。

[0116] 将试验No.1~试验No.7的多孔膜层叠体的平均流量孔径、多孔膜的平均纤维长、葛尔莱秒数、聚苯乙烯颗粒俘获率的评价结果示于表1。此外,将试验No.1~试验No.7的多孔膜层叠体的表面粗糙度与平均泡点相对于试验液的表面张力的比的关系示于图2,将上述多孔膜层叠体的表面粗糙度与上述多孔膜层叠体的平均流量孔径的关系示于图3。

[0117] [表1]

[0118]

表1

试验 No.	多孔膜层叠体								评价		
	平均厚度 [mm]		平均泡点 [kPa]	多孔膜表面粗糙度 Ra [nm]	(1)式右边 $-31.6 \times \ln Ra + 168$	平均泡点/试验液的表面张力 P/γ [kPa·cm/dyn]	(2)式右边 $31.6 \times \ln Ra - 58$	平均流量孔径 K [nm]	多孔膜平均纤维长 [nm]	葛尔莱秒数 [秒]	聚苯乙烯颗粒俘获率 [%]
	多孔膜层叠体 [mm]	多孔膜 [mm]									
1	0.019	0.001	1330	19	74.4	84	35.6	298	58	43	
2	0.021	0.010	892	38	53.0	56	57.0	959	35	35	
3	0.036	0.007	875	43	49.4	55	60.6	986	41	26	
4	0.028	0.009	800	52	43.4	50	66.6	1089	24	22	
5	0.036	0.013	524	48	45.8	33	64.2	1037	25	4	
6	0.052	0.012	762	36	54.8	48	55.2	876	40	10	
7	0.024	0.010	604	56	40.8	38	69.2	977	38	8	

[0119] 如表1所示,多孔膜层叠体的表面粗糙度与平均泡点相对于试验液的表面张力的比的关系满足上述式(1)的试验No.1~试验No.4的多孔膜层叠体的聚苯乙烯颗粒俘获率良好。另一方面,多孔膜层叠体的表面粗糙度与平均泡点相对于试验液的表面张力的比的关系不满足上述式(1)的试验No.5~试验No.7的多孔膜层叠体的聚苯乙烯颗粒俘获率的值

低。

[0120] 由以上结果可知,该多孔膜层叠体的微粒俘获性能优异。因此,该多孔膜层叠体能够优选用作要求高精度的过滤处理性能的过滤器等。

[0121] 附图标记说明

[0122] 1:多孔膜;2:支承膜;10:多孔膜层叠体。

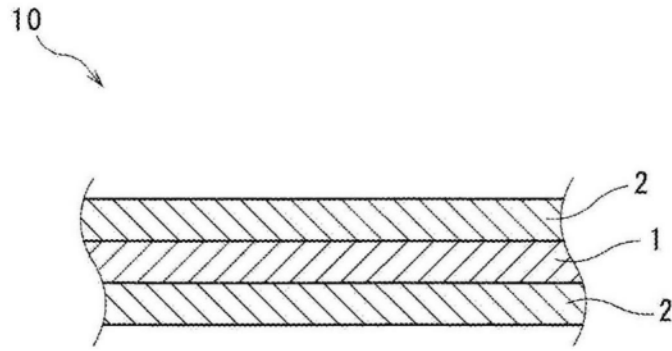


图1

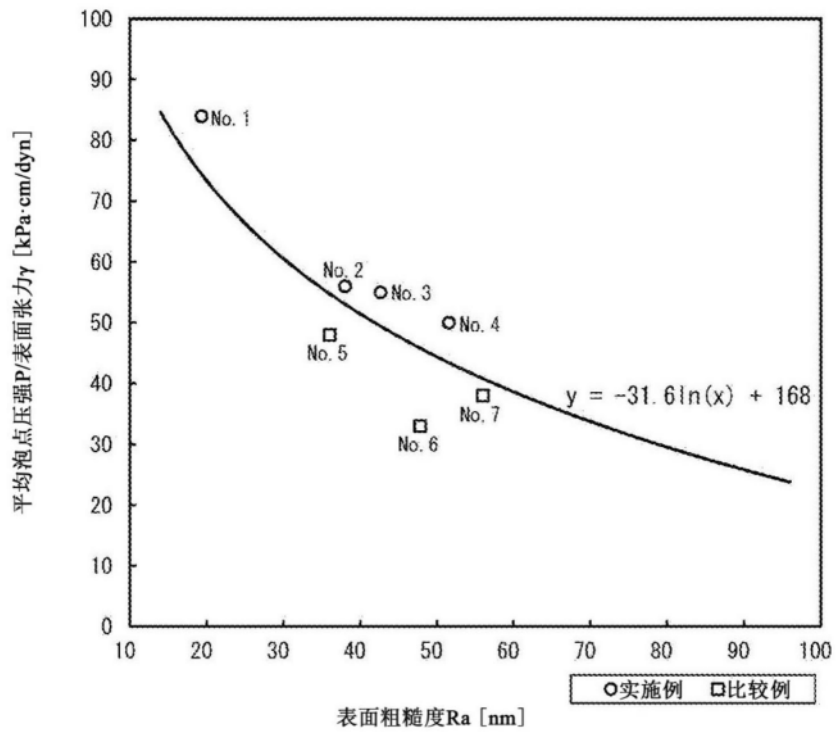


图2

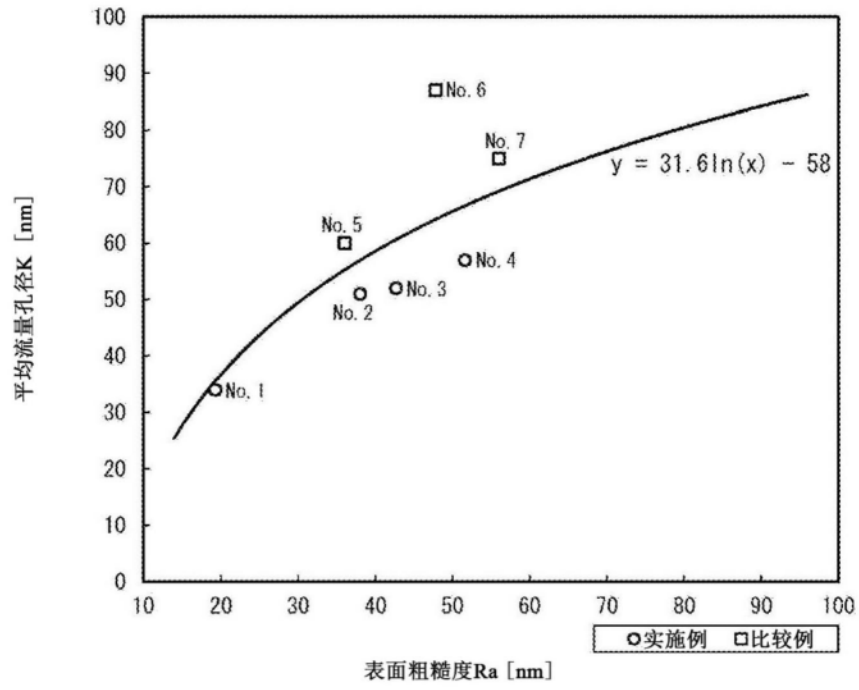


图3