(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0137578
(43) 공개일자 2024년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/36 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/36 (2013.01)
B01D 67/0018 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2024-7024092
(22) 출원일자(국제) 2022년10월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/039922
(87) 국제공개번호 WO 2023/139868
국제공개일자 2023년07월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-007434 2022년01월20일 일본(JP)

(71) 출원인
스미토모덴코파인폴리머 가부시키가이샤
일본국 오오사카후 센난군 쿠마토리쪼아사시로니시 1쬬메 950반지
스미토모덴키고교가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 쥬오쿠 기타하마 4쵸메 5반33고
(72) 발명자
가타야마 히로카즈
일본국 오사카후 오사카시 츄오쿠 키타하마 4쵸메 5반 33고 스미토모덴키고교가부시키가이샤 나이
후쿠나가 아츠시
일본국 오사카후 오사카시 츄오쿠 키타하마 4쵸메 5반 33고 스미토모덴키고교가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이철

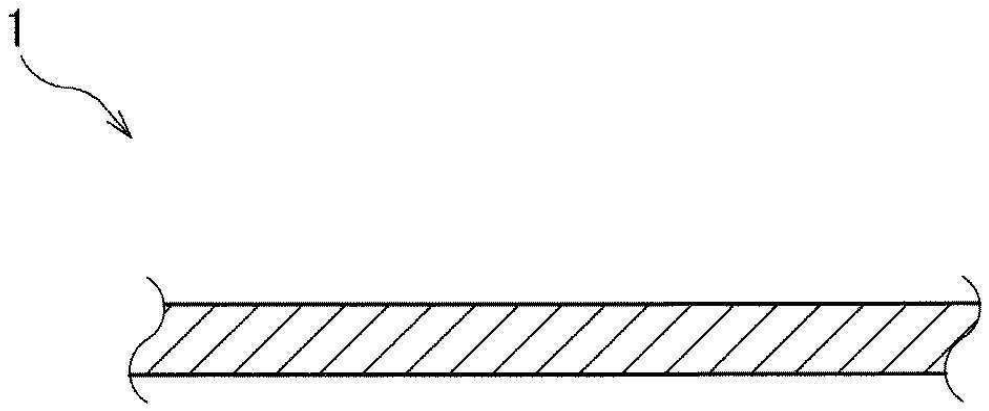
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **다공질막, 다공질막 적층체 및 다공질막의 제조 방법**

(57) 요 약

본 개시에 따른 다공질막은, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 다공질막으로서, 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선이, 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에서 흡열 피크를 갖고, 상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 67/002 (2013.01)
B01D 69/02 (2022.08)
B01D 69/10 (2022.08)
B01D 69/1213 (2022.08)
B32B 27/322 (2013.01)
B01D 2325/0283 (2022.08)
B01D 2325/22 (2013.01)
(72) 발명자
하시모토 타카마사
일본국 오사카후 센난군 쿠마토리쵸 아사시로니시 1쵸메 950반지 스미토모덴코파인폴리머 가부시키가이샤 나이
치노 카나코
일본국 오사카후 센난군 쿠마토리쵸 아사시로니시 1쵸메 950반지 스미토모덴코파인폴리머 가부시키가이샤 나이
츠지와키 히로유키
일본국 오사카후 센난군 쿠마토리쵸 아사시로니시 1쵸메 950반지 스미토모덴코파인폴리머 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 다공질막으로서,

승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석(differential scanning calorimeter)으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선이, 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에서 흡열 피크를 갖고,

상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하인 다공질막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흡열 피크의 상기 온셋 온도와 상기 엔드셋 온도와의 차가 15℃ 이하인 다공질막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

기공률(porosity)이 40% 이상 90% 이하인 다공질막.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

공경(pore size) 분포의 평균 유량 공경(mean flow pore size)이 69㎚ 이상 107㎚ 이하인 다공질막.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

공경 분포의 공경비가 17% 이상 49% 이하인 다공질막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 다공질막을 1 또는 복수 구비하는 다공질막 적층체.

청구항 7

제6항에 있어서,

폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 1 또는 복수의 지지막을 추가로 구비하고, 상기 지지막이 상기 다공질막의 편면 또는 양면에 적층되어 있는 다공질막 적층체.

청구항 8

폴리테트라플루오로에틸렌의 분말과 액상 윤활제와의 혼련물을 성형하는 공정을 구비하고,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 1차 입자경에 있어서의 최대 입자경과 최소 입자경과의 차가 200㎚ 이하인 다공질막의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위의 융해 열량이, 60.0J/g 이상인 다공질막의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위를 갖는 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하인 다공질막의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 다공질막(porous membrane), 다공질막 적층체 및 다공질막의 제조 방법에 관한 것이다. 본 출원은, 2022년 1월 20일에 출원한 일본특허출원인 특원 2022-007434호에 기초하는 우선권을 주장한다. 당해 일본특허출원에 기재된 모든 기재 내용은, 참조에 의해 본 명세서에 원용된다.

배 경 기 술

[0002] 폴리테트라플루오로에틸렌을 이용한 다공질막은, PTFE의 높은 내열성, 화학적 안정성, 내후성(weather resistance), 불연성, 고강도, 비점착성, 저마찰 계수 등의 특성과, 다공질에 의한 가요성(flexibility), 분산매(dispersing medium) 투과성, 입자 포착(capture)성, 저유전율 등의 특성을 갖는다. 그 때문에, PTFE를 주성분으로 하는 다공질막은, 반도체 관련 분야, 액정 관련 분야 및 식품 의료 관련 분야에 있어서의 분산매 및 기체의 정밀 여과 필터로서 많이 이용되고 있다. 이러한 필터로서, 최근, 입자경이 0.1㎛ 미만의 미립자를 포착할 수 있는 PTFE를 주성분으로 하는 다공질막을 이용한 다공질 필터가 제안되어 있다(일본공개특허공보 2010-94579호 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2010-94579호

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0004] 본 개시의 일 태양에 따른 다공질막은, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 다공질막으로서, 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석(differential(示差) scanning calorimetry)으로 얻어지는 1st Run(first run)의 융해 곡선이, 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에서 흡열 피크를 갖고, 상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하이다.

도면의 간단한 설명

[0005] 도 1은, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막을 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 2는, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 3은, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 다른 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 4는, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 다른 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 5는, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 다른 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 6은, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 다른 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 7은, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 다른 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 8은, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 다른 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 9는, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 다른 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 10은, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 다른 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 11은, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 다른 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

도 12는, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체의 다른 일 예를 나타내는 개략적 부분 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0007] [본 개시가 해결하고자 하는 과제]

[0008] 당해 다공질막에 이용하는 폴리테트라플루오로에틸렌으로서는, 구멍의 소경화를 도모하기 위해 분자량이 많은 폴리테트라플루오로에틸렌을 이용하는 것이 바람직하다. 그러나, 폴리테트라플루오로에틸렌은 분자량이 많아지면, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 다공질막의 형성 재료의 성형 시에 성형압이 높아져, 범용의 장치 및 제조 조건으로 압출 성형을 행하는 것이 곤란해진다. 또한, 상기 다공질막의 형성 재료와 압출 성형기와의 마찰이 발생하기 쉬워지기 때문에, 다공질막의 공경(pore size)이 불균일해져, 여과 처리의 정밀도가 저하할 우려가 있다.

[0009] 본 개시는, 이러한 사정에 기초하여 이루어진 것으로서, 공경의 불균일이 작은 다공질막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] [본 개시의 효과]

[0011] 본 개시에 의하면, 공경의 불균일이 작은 다공질막을 제공할 수 있다.

[0012] [본 개시의 실시 형태의 설명]

[0013] 맨 처음에 본 개시의 실시 형태를 열기하여 설명한다.

[0014] (1) 본 개시의 일 태양에 따른 다공질막은, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 다공질막으로서, 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선이, 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에서 흡열 피크를 갖고, 상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하이다.

[0015] 당해 다공질막은, 폴리테트라플루오로에틸렌(이하, PTFE라고도 함)을 주성분으로 하는 다공질막으로서, 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에 갖는 흡열 피크의 온셋 온도(흡열 개시 온도)와 엔드셋 온도(흡열 종료 온도)와의 차가 20℃ 이하임으로써, PTFE 입자경의 입도 분포가 좁다. PTFE 입자의 입도 분포가 넓으면 PTFE 입자 간의 극간이 작아져, 액상 윤활제가 침투하기 어려워진다. 한편, 당해 다공질막은, PTFE 입자경의 입도 분포가 좁고, PTFE 입자 간의 극간이 커지기 때문에 액상 윤활제가 침투하기 쉬워진다. 그 결과, 당해 다공질막의 형성 재료의 압출 압력이 저감되고, 공경의 불균일이 작아지기 때문에, 당해 다공질막의 여과 처리의 정밀도를 향상할 수 있다. 상기 「주성분」이란, 질량 환산으로 가장 함유량이 큰 성분을 말하고, 예를 들면 함유 비율이 90질량% 이상, 바람직하게는 95질량% 이상의 성분을 말한다.

[0016] 시차 주사 열량 분석은, 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여, 이하에 나타내는 방법에 의해 측정한다. 시료 5㎎~30㎎을, 실온에서 380℃까지 10℃/분의 속도로 가열하고(패턴 1(1st Run)), 그 후, 380℃에서 100℃까지 -10℃/분의 속도로 냉각하고(패턴 2), 그 후, 100℃에서 380℃까지 10℃/분의 속도로 가열했다(패턴 3(2nd Run)). 패턴 1의 융해 곡선의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에 갖는 흡열 피크의 엔드셋 온도를 기점으로 하여, 48℃의 구간을 적분하여 구한 흡열량을 제1 융해 열량으로 한다. 또한, 제1 융해 열량과 마찬가지로, 패턴 3의 융해 곡선의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에 갖는 흡열 피크의 엔드셋 온도를 기점으로 하여, 48℃의 구간을 적분하여 구한 흡열량을 제2 융해 열량으로 한다.

[0017] (2) 상기 (1)에 있어서, 당해 다공질막은, 상기 흡열 피크의 상기 온셋 온도와 상기 엔드셋 온도와의 차가 15℃ 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이, 당해 다공질막의 상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 15℃ 이하임으로써, 당해 다공질막의 형성 재료의 압출 압력이 저감되어, 공경의 불균일을 보다 작게 할 수 있다.

[0018] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 당해 다공질막은, 기공률(porosity)이 40% 이상 90% 이하인 것이 바람직하

다. 당해 다공질막은, 기공률이 40% 이상 90% 이하임으로써, 다공질막에 있어서의 미립자의 포착 성능을 양호하게 하면서, 압력 손실의 증대를 억제할 수 있다. 여기에서, 「기공률」이란, 대상물의 체적에 대한 공공(空孔; pore)의 총 체적의 비율을 말하고, ASTM-D-792에 준거하여 대상물의 밀도를 측정함으로써 구할 수 있다.

[0019] (4) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 당해 다공질막은, 공경 분포의 평균 유량 공경이 69㎚ 이상 107㎚ 이하인 것이 바람직하다. 당해 다공질막은, 공경 분포의 평균 유량 공경이 69㎚ 이상 107㎚ 이하임으로써, 다공질막에 있어서의 미립자의 포착 성능을 양호하게 하면서, 압력 손실의 증대를 억제할 수 있다.

[0020] (5) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 당해 다공질막은, 공경 분포의 공경비가 17% 이상 49% 이하인 것이 바람직하다. 당해 다공질막은, 공경 분포의 공경비가 17% 이상 49% 이하임으로써, 적층체의 공경의 불균일이 작아, 여과 처리의 정밀도를 향상할 수 있다.

[0021] (6) 본 개시의 다른 태양에 따른 다공질막 적층체는, 전술의 (1) 내지 (5)에 기재된 당해 다공질막을 1 또는 복수 구비한다. 당해 다공질막 적층체는, 당해 다공질막을 구비하고 있기 때문에, 여과 처리의 정밀도가 우수하여, 정밀 여과 필터로서 적합하다.

[0022] (7) 상기 (6)에 있어서, 본 개시의 다른 태양에 따른 다공질막 적층체는, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 1 또는 복수의 지지막을 추가로 구비하고, 상기 지지막이 상기 다공질막의 편면 또는 양면에 적층되어 있는 것이 바람직하다. 당해 다공질막 적층체가 1 또는 복수의 다공질의 지지막을 구비하고, 상기 막이 상기 다공질막의 편면 또는 양면에 적층되어 있음으로써, 이 지지막이 다공질막의 보호재로서 기능하기 때문에, 당해 다공질막 적층체는, 포착 성능을 향상하면서, 다공질막 적층체의 기계적 강도 및 수명을 높일 수 있다. 또한, 상기 지지막이 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 함으로써, 내열성, 화학적 안정성 등을 향상할 수 있다.

[0023] (8) 본 개시의 다른 태양에 따른 다공질막의 제조 방법은, 폴리테트라플루오로에틸렌의 분말과 액상 윤활제와의 혼련물을 성형하는 공정을 구비하고, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 1차 입자경에 있어서의 최대 입자경과 최소 입자경과의 차가 200㎚ 이하이다. 여기에서 말하는 1차 입자경은 폴리테트라플루오로에틸렌의 최소 단위이다. 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 1차 입자의 입도 분포가 넓을수록, PTFE 입자끼리의 극간이 좁아, 성형 조제가 침투하기 어려워져, 압출 압력이 낮아진다. 그러나, 당해 다공질막의 제조 방법은, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 1차 입자경에 있어서의 최대 입자경과 최소 입자경과의 차가 200㎚ 이하임으로써, 성형 시에 있어서의 액상 윤활제의 침투성이 우수하여, 압출 압력을 저감할 수 있다. 여기에서, 최대 입자경 및 최소 입자경은, 화상 해석 소프트 Image-Pro를 사용하여, 폴리테트라플루오로에틸렌의 분말을 5만배로 관찰한 SEM 화상의 입도 분포에 의해 해석할 수 있다.

[0024] (9) 상기 (8)에 있어서, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위의 융해 열량이, 60.0J/g 이상인 것이 바람직하다. 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 1차 입자의 입도 분포가 넓을수록, 폴리테트라플루오로에틸렌의 입자 내부의 결정화도의 불균일이 커, DSC의 흡열 피크폭이 넓어진다. 당해 다공질막의 제조 방법에 있어서는, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위의 융해 열량이, 60.0J/g 이상임으로써, 폴리테트라플루오로에틸렌의 입자 내부의 결정화도의 불균일이 작기 때문에, 성형 시에 있어서의 액상 윤활제의 침투성이 보다 향상하여, 압출 압력을 더욱 저감할 수 있다.

[0025] (10) 상기 (8)에 있어서, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위를 갖는 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하인 것이 바람직하다. 당해 다공질막의 제조 방법에 있어서는, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위를 갖는 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하임으로써, 다공질막의 제조 시의 압출 압력이 양호한 범위로 저감되어, 공경의 불균일도 작게 할 수 있다.

[0026] [본 개시의 실시 형태의 상세]

[0027] 이하, 본 개시의 적합한 실시 형태에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다.

[0028] <다공질막>

[0029] 도 1은, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막을 나타내는 개략적 부분 단면도이다. 다공질막(1)은, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 2축 연신(stretching) 다공질막으로 구성된다. 이 2축 연신

다공질막은, PTFE를 주성분으로 하는 시트의 표면을 직교하는 2방향으로 연신하여 다공질화한 것이다. 다공질막(1)은, 미세한 불순물의 투과를 방지하면서, 여과액을 두께 방향으로 투과시킨다.

[0030] 상기 PTFE 분말로서는, 고분자량의 것이 바람직하다. 고분자량의 PTFE 분말을 이용함으로써, 연신 시에 공공이 과도하게 확산하는 것이나 시트의 개열(開裂; cleavage)을 방지하면서 섬유상 골격의 성장을 촉진할 수 있다. 또한, 시트 내의 결절(node)을 줄여, 미소한 공공이 치밀하게 형성된 다공질막을 형성할 수 있다.

[0031] 상기 PTFE 분말로서는, 고분자량의 것이 바람직하다. 고분자량의 PTFE 분말을 이용함으로써, 연신 시에 공공이 과도하게 확산하는 것이나 막의 개열을 방지하면서 섬유상 골격의 성장을 촉진할 수 있다. 또한, 막 내의 결절을 줄여, 미소한 공공이 치밀하게 형성된 다공질막을 형성할 수 있다.

[0032] 다공질막(1)을 형성하는 PTFE 분말의 수 평균 분자량의 하한으로서는, 1200만이 바람직하고, 2000만이 보다 바람직하다. 한편, 다공질막(1)을 형성하는 PTFE 분말의 수 평균 분자량의 상한으로서는, 5000만이 바람직하고, 4000만이 보다 바람직하다. 다공질막(1)을 형성하는 PTFE 분말의 수 평균 분자량이 상기 하한 미만인 경우, 다공질막(1)의 공경이 커져, 여과 처리의 정밀도가 저하할 우려가 있다. 한편, 다공질막(1)을 형성하는 PTFE 분말의 수 평균 분자량이 상기 상한을 초과하는 경우, 막의 형성이 곤란해질 우려가 있다. 또한, 「수 평균 분자량」은, 성형품의 비중으로부터 구한 것이지만, PTFE의 분자량은 측정 방법에 따라 불균일이 커 정확한 측정이 곤란하기 때문에, 측정 방법에 따라서는 상기한 범위로 되지 않는 경우도 있다.

[0033] 다공질막(1)의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선이, 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에서 흡열 피크를 갖고, 상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하이고, 15℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하임으로써, PTFE 입자경의 입도 분포가 좁고, 입자 간의 극간이 커지기 때문에 액상 윤활제가 침투하기 쉬워진다. 그 결과, 다공질막(1)의 형성 재료의 압출 압력이 저감되고, 성형된 다공질막(1)의 공경의 불균일이 작아지기 때문에, 여과 처리의 정밀도를 향상할 수 있다. 상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차는, 낮을수록 바람직하지만, 제법상의 관점에서, 5℃ 이상, 7℃ 이상으로 할 수 있다. 상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차는, 5℃ 이상 20℃ 이하, 7℃ 이상 15℃ 이하일 수 있다. 다공질막(1)의 1st Run의 융해 곡선의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에 있어서의 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도는, 예를 들면 원료가 되는 PTFE의 분자량, 결정화도, 1차 입자경 등의 선택에 의해 조정할 수 있다.

[0034] 다공질막(1)의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 2nd Run의 융해 열량(제2 융해 열량)의 하한으로서는, 10J/g이 바람직하고, 14J/g이 보다 바람직하다. 한편, 다공질막(1)을 형성하는 PTFE 분말의 2nd Run의 융해 열량의 상한으로서는, 23J/g이 바람직하고, 18J/g이 보다 바람직하다. 다공질막(1)의 제2 융해 열량이 상기 하한 미만인 경우, 다공질막(1)의 공경이 커져, 여과 처리의 정밀도가 저하할 우려가 있다. 한편, 다공질막(1)의 제2 융해 열량이 상기 상한을 초과하는 경우, 막의 형성이 곤란해질 우려가 있다.

[0035] 다공질막(1)의 평균 두께의 하한으로서는, 2㎛가 바람직하고, 5㎛가 보다 바람직하다. 한편, 다공질막(1)의 평균 두께의 상한으로서는, 50㎛가 바람직하고, 40㎛가 보다 바람직하다. 상기 평균 두께가 상기 하한을 충족하지 않으면, 다공질막(1)의 강도가 불충분해질 우려가 있다. 한편, 상기 평균 두께가 상기 상한을 초과하면, 다공질막(1)이 불필요하게 두꺼워져, 여과액을 투과시킬 때의 압력 손실이 커질 우려가 있다. 다공질막(1)의 평균 두께가 상기 범위임으로써, 다공질막(1)의 강도 및 여과 처리 효율을 양립시킬 수 있다. 「평균 두께」는, 임의의 10점의 두께의 평균값을 말하고, 표준형 디지털 시크니스 게이지(digital thickness gauge)를 사용하여 측정된다.

[0036] 다공질막(1)의 공경 분포의 평균 유량 공경의 상한으로서는, 107㎚ 이하인 것이 바람직하고, 90㎚ 이하인 것이 보다 바람직하고, 73㎚ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 다공질막(1)의 평균 유량 공경의 상한이 107㎚ 이하임으로써, 다공질막(1)에 있어서의 미립자의 포착 성능이 우수하다. 한편, 다공질막(1)의 공경 분포의 평균 유량 공경의 하한으로서는, 69㎚ 이상인 것이 바람직하고, 70㎚ 이상인 것이 보다 바람직하고, 71㎚ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 다공질막(1)의 평균 유량 공경이 상기 하한 미만인 경우, 다공질막(1)의 압력 손실이 증대할 우려가 있다. 다공질막(1)의 공경 분포의 평균 유량 공경은, 69㎚ 이상 107㎚ 이하인 것이 바람직하고, 70㎚ 이상 90㎚ 이하인 것이 보다 바람직하고, 71㎚ 이상 73㎚ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 「평균 유량 공경」은, 후술하는 바와 같이, ASTM F316-03, JIS-K3832: 1990에 준거하여, 세공 직경 분포 측정 장치(예를 들면 PMI사 제조 폼포로미터 「CFP-1500A」)에 의해 측정된 공경 분포로부터 산출할 수 있다.

[0037] 다공질막(1)의 공경 분포의 공경비의 상한으로서는, 49% 이하인 것이 바람직하고, 40% 이하인 것이 보다 바람

직하고, 30% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 다공질막(1)의 공경 분포의 공경비의 상한이, 49% 이하임으로써, 여과 처리의 정밀도를 향상할 수 있다. 다공질막(1)의 공경 분포의 공경비의 하한으로서는, 17% 이상인 것이 바람직하고, 18% 이상인 것이 보다 바람직하고, 19% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 다공질막(1)의 공경 분포의 공경비의 하한이 17% 이상임으로써, 압력 손실을 증대할 수 있다. 다공질막(1)의 공경 분포의 공경비는 17% 이상 49% 이하인 것이 바람직하고, 18% 이상 40% 이하인 것이 보다 바람직하고, 19% 이상 30% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 다공질막(1)의 공경 분포의 공경비는, 후술의 방법에 의해 구할 수 있다.

[0038] 다공질막(1)의 기공률의 상한으로서는, 90% 이하인 것이 바람직하고, 85% 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, 다공질막(1)의 기공률의 하한으로서는, 40% 이상인 것이 바람직하고, 50% 이상인 것이 보다 바람직하다. 다공질막(1)의 기공률이 90%를 초과하는 경우, 다공질막(1)에 있어서의 미립자의 포착 성능이 불충분해질 우려가 있다. 한편, 다공질막(1)의 기공률이 40% 미만인 경우, 다공질막(1)의 압력 손실이 증대할 우려가 있다. 다공질막(1)의 기공률은, 40% 이상 90% 이하인 것이 바람직하고, 50% 이상 85% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0039] 다공질막(1)은, PTFE의 외에, 본 개시의 소망하는 효과를 해치지 않는 범위에서 그 외의 불소 수지나 첨가제를 함유하고 있어도 좋다.

[0040] [다공질막의 제조 방법]

[0041] 당해 다공질막의 제조 방법의 일 실시 형태에 대해서 설명한다. 당해 다공질막의 제조 방법은, PTFE의 분말과 액상 윤활제와의 혼련물을 성형하는 공정과, 성형체를 연신하는 공정을 구비하고 있다.

[0042] (성형하는 공정)

[0043] 성형 공정에서는 유화 중합 등에 의해 제조된 PTFE의 분말과 액상 윤활제와의 혼련물을 압출하여 시트를 성형한다. 원료의 PTFE의 입자란, PTFE의 미세 입자로 이루어지는 분체이다. PTFE의 분말로서는, 예를 들면, PTFE의 미세 입자로 이루어지는 분체이고 유화 중합에 의해 제조되는 PTFE 파인 파우더나 현탁 중합에 의해 제조되는 PTFE 몰딩 파우더를 들 수 있다.

[0044] 상기 액상 윤활제로서는, 종래부터 압출법으로 이용되고 있는 각종 윤활제를 사용할 수 있다. 이 액상 윤활제로서는, 예를 들면 솔벤트 나프타, 화이트 오일 등의 석유계 용제, 운데칸 등의 탄화수소유, 톨루올, 자일롤 등의 방향족 탄화수소류, 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 실리콘 오일, 플루오로클로로카본 오일, 이들의 용제에 폴리이소부틸렌, 폴리이소프렌 등의 폴리머를 녹인 용액, 표면 활성제를 포함하는 물 또는 수용액 등을 들 수 있고, 이들을 단일로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다. 단, 혼합의 균일성의 관점에서는, 단일 성분의 액상 윤활제를 이용하는 것이 바람직하다.

[0045] 상기 액상 윤활제의 PTFE 분말 100질량부에 대한 혼합량의 하한으로서는, 10질량부가 바람직하고, 16질량부가 보다 바람직하다. 한편, 액상 윤활제의 혼합량의 상한으로서는, 40질량부가 바람직하고, 25질량부가 보다 바람직하다. 액상 윤활제의 혼합량이 10질량부 미만인 경우, 압출이 곤란해질 우려가 있다. 반대로, 액상 윤활제의 혼합량이 40질량부를 초과하는 경우, 후술하는 압축 성형이 곤란해질 우려가 있다.

[0046] 다공질막의 형성 재료에는, 액상 윤활제 외에 목적에 따라서, 다른 첨가제를 포함시켜도 좋다. 다른 첨가제로서는, 예를 들면 착색을 위한 안료, 내마모성 개량, 저온 흐름 방지, 기공 생성 용이화 등을 위한 카본 블랙, 그래파이트, 실리카분, 유리분, 유리 섬유, 규산 염류나 탄산 염류 등의 무기 충전제, 금속분, 금속 산화물분, 금속 황화물분 등을 들 수 있다. 또한, 다공질 구조의 생성을 돕기 위해, 가열, 추출, 용해 등에 의해 제거 또는 분해되는 물질, 예를 들면 염화 암모늄, 염화 나트륨, PTFE 이외의 플라스틱, 고무 등을 분말 또는 용액의 상태로 배합해도 좋다.

[0047] 본 공정에서는, 우선 상기 PTFE 분말과 액상 윤활제를 혼합 후에 압축 성형기에 의해 1차 성형체인 블록체로 압축 성형한다. 다음으로, 이 블록체를 실온(예를 들면 25℃) 이상 50℃ 이하에서 예를 들면 10㎜/분 이상 30㎜/분 이하의 속도로 시트상으로 압출 성형한다. 또한, 이 시트상체를 캘린더 롤 등으로 압연함으로써, 평균 두께가 250㎛ 이상 350㎛ 이하의 PTFE 시트를 얻는다.

[0048] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 1차 입자경에 있어서의 최대 입자경과 최소 입자경과의 차로서는, 200㎚ 이하이고, 190㎚ 이하가 바람직하다. 당해 다공질막의 제조 방법은, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 1차 입자경에 있어서의 최대 입자경과 최소 입자경과의 차가 200㎚ 이하임으로써, 성형 시에 있어서의 액상 윤활제의 침투성이 우수하여, 압출 압력을 저감할 수 있다.

[0049] 당해 다공질막의 제조 방법에 있어서는, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위의 융해 열량으로서는, 60.0J/g 이상이 바람직하고, 62.0J/g 이상이 보다 바람직하다. 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 1차 입자의 입도 분포가 넓을수록, 폴리테트라플루오로에틸렌의 입자 내부의 결정화도의 불균일이 커, DSC의 흡열 피크폭이 넓어진다. 당해 다공질막의 제조 방법에 있어서는, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위의 융해 열량이, 60.0J/g 이상임으로써, 폴리테트라플루오로에틸렌의 입자 내부의 결정화도의 불균일이 작기 때문에, 성형 시에 있어서의 액상 윤활제의 침투성이 보다 향상하여, 압출 압력을 더욱 저감할 수 있다.

[0050] 당해 다공질막의 제조 방법에 있어서는, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위를 갖는 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하인 것이 바람직하고, 15℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하임으로써, PTFE 입자경의 입도 분포가 좁고, 입자 간의 극간이 커지기 때문에 액상 윤활제가 침투하기 쉬워진다. 그 결과, 다공질막(1)의 형성 재료의 압출 압력이 저감되고, 성형된 다공질막(1)의 공경의 불균일이 작아지기 때문에, 여과 처리의 정밀도를 향상할 수 있다.

[0051] 이 PTFE 시트가 포함하는 액상 윤활제는 시트의 연신 후에 제거해도 좋지만, 연신 전에 제거하는 것이 바람직하다. 액상 윤활제의 제거는, 가열, 추출, 용해 등에 의해 행할 수 있다. 가열을 행하는 경우, 예를 들면 130℃ 이상 220℃ 이하의 열 롤로 PTFE 시트를 롤함으로써 액상 윤활제를 제거할 수 있다. 액상 윤활제로서 실리콘 오일이나 플루오로클로로카본 오일 등의 비교적 비점이 높은 것을 이용하는 경우는, 추출에 의한 제거가 적합하다.

[0052] (연신하는 공정)

[0053] 본 공정에서는, 성형체인 상기 PTFE 시트를 2축 연신한다. 본 공정에 의해, 기공이 형성되어, 다공질막을 얻을 수 있다. 본 공정에서는, 세로 방향(흐름 방향) 및 세로 방향과 직교하는 가로 방향(폭 방향)으로 순차적으로 PTFE 시트를 연신함으로써, 2축 연신 다공질막을 얻는다.

[0054] PTFE 시트의 연신은 다공질 구조를 치밀하게 하기 위해 고온에서 행하는 것이 바람직하다. 연신 시의 온도의 하한으로서는, 60℃가 바람직하고, 120℃가 보다 바람직하다. 한편, 연신 시의 온도의 상한으로서는, 300℃가 바람직하고, 280℃가 보다 바람직하다. 연신 시의 온도가 60℃ 미만인 경우, 공경이 지나치게 커질 우려가 있다. 반대로, 연신 시의 온도가 300℃를 초과하는 경우, 공경이 지나치게 작아질 우려가 있다.

[0055] 또한, 2축 연신 다공질막은 연신 후에 열 고정을 행하는 것이 바람직하다. 열 고정을 행함으로써 2축 연신 다공질막의 수축을 방지하여, 다공질 구조를 보다 확실하게 유지할 수 있다. 열 고정의 구체적인 방법으로서는, 예를 들면 2축 연신 다공질막의 양단을 고정하여, 200℃ 이상 500℃ 이하의 온도하에서 0.1분 이상 20분 이하 보존 유지하는 방법을 이용할 수 있다. 또한, 연신을 다단으로 행하는 경우, 각 단의 뒤에 열 고정을 행하는 것이 바람직하다.

[0056] 제조된 다공질막의 구성에 대해서는 전술한 바와 같기 때문에, 중복하는 설명을 생략한다.

[0057] 당해 다공질막에 의하면, 제조 시의 압출 압력이 저감되어, 공경의 불균일이 작기 때문에, 높은 여과 처리의 정밀도가 요구되는 필터 등으로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0058] <다공질막 적층체>

[0059] 당해 다공질막 적층체(10, 20)는, 전술의 당해 다공질막(1)을 구비한다. 당해 다공질막 적층체(10, 20)는 당해 다공질막(1)을 1 또는 복수 구비한다(도 2~도 12).

[0060] 당해 다공질막 적층체는, 1 또는 복수의 지지막을 추가로 구비하고, 당해 지지막이 당해 다공질막의 편면 또는 양면에 적층되어 있는 것이 바람직하다. 이에 따라, 다공질막 적층체의 강도를 향상할 수 있다.

[0061] 도 2는, 본 개시의 일 실시 형태에 따른 다공질막 적층체를 나타내는 개략적 부분 단면도이다. 도 2에 나타내는 다공질막 적층체(10)는, 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)의 편면에 적층되어 있는 다공질의 지지막(2)을 구비하고 있다. 「다공질막 적층체(10)는, 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)의 편면에 적층되어 있는 다공질의 지지막(2)을 구비하고 있다」는, 「다공질막 적층체(10)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막(2)으로 이루어지고, 당해 제1 지지막(2)의 1개의 주면 상에, 당해 제1 다공질막(1)을 배치하여 이루어진다」라고 바꾸어 말할 수 있다. 당해 다공질막 적층체

(10)에 있어서는, 상기 다공질막(1)의 편면에 적층되어 있는 다공질의 지지막(2)을 구비하고, 다공질막(1)이 지지막(2)에 지지되어 있기 때문에, 기계 강도를 향상할 수 있고, 또한 여과 그물눈 막힘 억제할 수 있다.

[0062] 다공질의 지지막(2)은 다공질체이고, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 지지막(2)이 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 함으로써, 내열성, 화학적 안정성 등을 향상할 수 있다.

[0063] 지지막(2)의 평균 두께의 상한으로서는, 20㎛가 바람직하고, 15㎛가 보다 바람직하다. 한편, 지지막(2)의 평균 두께의 하한으로서는, 2㎛가 바람직하고, 5㎛가 보다 바람직하다. 지지막(2)의 평균 두께가 20㎛를 초과하는 경우, 다공질막 적층체(10)의 압력 손실이 증대할 우려가 있다. 한편, 지지막(2)의 평균 두께가 2㎛ 미만인 경우, 다공질막 적층체(10)의 강도가 불충분해질 우려가 있다.

[0064] 지지막(2)의 평균 유량 공경의 하한으로서는, 0.08㎛가 바람직하고, 0.10㎛가 보다 바람직하다. 한편, 상기 평균 유량 공경의 상한으로서는, 3.00㎛가 바람직하고, 1.50㎛가 보다 바람직하다. 지지막(2)의 평균 유량 공경이 0.08㎛ 미만인 경우, 다공질막 적층체(10)의 압력 손실이 증대할 우려가 있다. 한편, 지지막(2)의 평균 유량 공경이 3.00㎛를 초과하는 경우, 지지막(2)의 강도가 불충분해질 우려가 있다.

[0065] 당해 다공질막 적층체(20)는, 3층 구조라도 좋고, 예를 들면 최외층에 배설(配設; dispose)되는 1쌍의 지지막(2)과, 이 1쌍의 지지막(2) 간에 배설되는 1의 다공질막(1)과의 합계 3층을 갖고 있어도 좋다. 또한, 당해 다공질막 적층체(20)는, 4층 이상의 구조로 해도 좋다. 도 4~도 12에 예시한다.

[0066] 당해 다공질막 적층체는, 복수의 상기 다공질막과, 복수의 상기 지지막을 구비하고, 상기 다공질막 및 상기 지지막이 교대로 적층되어 있고, 상기 지지막이 양단에 배치되는 것이 바람직하다. 당해 다공질막 적층체에 있어서, 당해 다공질막 및 상기 지지막이 교대로 적층되어 있고, 상기 지지막이 양단에 배치됨으로써, 다공질막 적층체의 포착 성능, 기계적 강도 및 수명을 보다 높일 수 있다.

[0067] 당해 다공질막 적층체가, 예를 들면 5층 구조를 갖는 경우, 복수의 상기 다공질막과, 복수의 상기 지지막을 구비하고, 상기 다공질막 및 상기 지지막이 교대로 적층되고, 또한 양단부에 상기 지지막이 적층되어 있는 것이 바람직하다. 도 6은, 본 개시의 다른 실시 형태에 따른 다공질막 적층체를 나타내는 개략적 부분 단면도이다. 도 6에 나타내는 다공질막 적층체(20)에 있어서는, 최외층의 1쌍의 지지막(2) 간에 2층의 다공질막(1)을 적층하고, 추가로 이 1쌍의 다공질막(1)의 사이에 지지막(2)을 적층한 5층 구조를 갖는다. 이와 같이, 다공질막(1) 및 지지막(2)이 교대로 적층되고, 또한 양단부에 지지막(2)이 적층되어 있음으로써, 다공질막 적층체(20)의 포착 성능, 기계적 강도 및 수명을 보다 높일 수 있다.

[0068] 예를 들면, 도 3에 나타나는 바와 같이, 상기 다공질막 적층체(10)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제2 다공질막(1)으로 이루어지고, 당해 제1 다공질막(1)의 1개의 주면 상에, 당해 제2 다공질막(1)을 배치하여 이루어질 수 있다. 이에 따라, 당해 다공질막 적층체(10)의 기계 강도를 향상하고, 또한 미립자의 포착 성능(섬유에서의 입자 포착 확률)을 향상할 수 있다. 또한, 여기에서, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)은, 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다.

[0069] 또한, 예를 들면 도 4에 나타나는 바와 같이, 상기 다공질막 적층체(20)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막(2)으로 이루어지고, 당해 제1 지지막(2)의 1개의 주면 상에, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 지지막(2)을 상기의 순서로 배치하여 이루어질 수 있다. 이에 따라, 당해 다공질막 적층체(20)의 기계 강도를 향상하고, 또한 여과 그물눈 막힘을 억제하고, 또한 외상(external damage)에 의한 입자 포착 성능의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 여기에서, 당해 제1 지지막(2)과, 당해 제2 지지막(2)은, 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다.

[0070] 또한, 예를 들면 도 5에 나타나는 바와 같이, 상기 다공질막 적층체(20)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제2 다공질막(1)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막(2)으로 이루어지고, 당해 제1 지지막(2)의 1개의 주면 상에, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)을 상기의 순서로 배치하여 이루어질 수 있다. 이에 따라, 당해 다공질막 적층체(20)의 기계 강도를 향상하고, 또한 여과 그물눈 막힘을 억제하고, 또한 미립자의 포착 성능(섬유에서의 입자 포착 확률)을 향상할 수 있다. 또한, 여기에서, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)은, 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다.

[0071] 또한, 예를 들면 도 6에 나타나는 바와 같이, 상기 다공질막 적층체(20)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제2 다공질막(1)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분

으로 하는 제1 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막(2)으로 이루어지고, 당해 제1 지지막(2)의 1개의 주면 상에, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)과, 당해 제2 지지막(2)을 상기의 순서로 배치하여 이루어질 수 있다. 이에 따라, 당해 다공질막 적층체(20)의 기계 강도를 향상하고, 또한 여과 그물눈 막힘을 억제하고, 또한 미립자의 포착 성능(섬유에서의 입자 포착 확률)을 향상하고, 또한 외상에 의한 입자 포착 성능의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 여기에서, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)은, 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다. 또한, 당해 제1 지지막(2)과, 당해 제2 지지막(2)은, 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다.

[0072] 또한, 예를 들면 도 7에 나타나는 바와 같이, 상기 다공질막 적층체(20)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제2 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제3 다공질막(1)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막(2)으로 이루어지고, 당해 제1 지지막(2)의 1개의 주면 상에, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)과, 당해 제3 다공질막(1)을 상기의 순서로 배치하여 이루어질 수 있다. 이에 따라, 당해 다공질막 적층체(20)의 기계 강도를 향상하고, 또한 여과 그물눈 막힘을 억제하고, 또한 미립자의 포착 성능(섬유에서의 입자 포착 확률)을 향상할 수 있다. 또한, 여기에서, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)과, 당해 제3 다공질막(1)은, 각각 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다.

[0073] 또한, 예를 들면 도 8에 나타나는 바와 같이, 상기 다공질막 적층체(20)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제2 다공질막(1)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제3 지지막(2)으로 이루어지고, 당해 제1 지지막(2)의 1개의 주면 상에, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 지지막(2)과, 당해 제2 다공질막(1)과, 당해 제3 지지막(2)을 상기의 순서로 배치하여 이루어질 수 있다. 이에 따라, 당해 다공질막 적층체(20)의 기계 강도를 향상하고, 또한 여과 그물눈 막힘을 억제하고, 또한 외상에 의한 입자 포착 성능의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 여기에서, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)은, 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다. 또한, 당해 제1 지지막(2)과, 당해 제2 지지막(2)과, 당해 제3 지지막(2)은, 각각 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다.

[0074] 또한, 예를 들면 도 9에 나타나는 바와 같이, 상기 다공질막 적층체(20)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제2 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제3 다공질막(1)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막(2)으로 이루어지고, 당해 제1 지지막(2)의 1개의 주면 상에, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)과, 당해 제3 다공질막(1)과, 당해 제2 지지막(2)을 상기의 순서로 배치하여 이루어질 수 있다. 이에 따라, 당해 다공질막 적층체(20)의 기계 강도를 향상하고, 또한 여과 그물눈 막힘을 억제하고, 또한 미립자의 포착 성능(섬유에서의 입자 포착 확률)을 향상하고, 또한 외상에 의한 입자 포착 성능의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 여기에서, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)과, 당해 제3 다공질막(1)은, 각각 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다. 또한, 당해 제1 지지막(2)과, 당해 제2 지지막(2)은, 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다.

[0075] 또한, 예를 들면 도 10에 나타나는 바와 같이, 상기 다공질막 적층체(20)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제3 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제4 지지막(2)으로 이루어지고, 당해 제1 지지막(2)의 1개의 주면 상에, 당해 제2 지지막(2)과, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제3 지지막(2)과, 당해 제4 지지막(2)을 상기의 순서로 배치하여 이루어질 수 있다. 이에 따라, 당해 다공질막 적층체(20)의 기계 강도를 향상하고, 또한 여과 그물눈 막힘을 억제하고, 또한 외상에 의한 입자 포착 성능의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 여기에서, 당해 제1 지지막(2)과, 당해 제2 지지막(2)과, 당해 제3 지지막(2)과, 당해 제4 지지막(2)은, 각각 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다.

[0076] 또한, 예를 들면 도 11에 나타나는 바와 같이, 상기 다공질막 적층체(20)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제2 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제3 다공질막(1)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제3 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제4 지지막(2)으로 이루어지고, 당해 제1 지지막(2)의 1개의 주면 상에, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 지지막(2)과, 당해 제2 다공질막(1)과, 당해 제3 지지막(2)과, 당해 제3 다공

질막(1)과, 당해 제4 지지막(2)을 상기의 순서로 배치하여 이루어질 수 있다. 이에 따라, 당해 다공질막 적층체의 기계 강도를 향상하고, 또한 여과 그물눈 막힘을 억제하고, 또한 외상에 의한 입자 포착 성능의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 여기에서, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)과, 당해 제3 다공질막(1)은, 각각 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다. 또한, 당해 제1 지지막(2)과, 당해 제2 지지막(2)과, 당해 제3 지지막(2)과, 당해 제4 지지막(2)은, 각각 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다.

[0077] 또한, 예를 들면 도 12에 나타나는 바와 같이, 상기 다공질막 적층체(20)는, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제1 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제2 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제3 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제4 다공질막(1)과, 상기 다공질막(1)으로 이루어지는 제5 다공질막(1)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막(2)과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막(2)으로 이루어지고, 당해 제1 지지막(2)의 1개의 주면 상에, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)과, 당해 제3 다공질막(1)과, 당해 제4 다공질막(1)과, 당해 제5 다공질막(1)과, 당해 제2 지지막(2)을 상기의 순서로 배치하여 이루어질 수 있다. 이에 따라, 당해 다공질막 적층체(20)의 기계 강도를 향상하고, 또한 여과 그물눈 막힘을 억제하고, 또한 미립자의 포착 성능(섬유에서의 입자 포착 확률)을 향상하고, 또한 외상에 의한 입자 포착 성능의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 여기에서, 당해 제1 다공질막(1)과, 당해 제2 다공질막(1)과, 당해 제3 다공질막(1)과, 당해 제4 다공질막(1)과, 당해 제5 다공질막(1)은, 각각 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다. 또한, 당해 제1 지지막(2)과, 당해 제2 지지막(2)은, 동일한 구성이라도 좋고, 상이한 구성이라도 좋다.

[0078] [다공질막 적층체의 제조 방법]

[0079] 당해 다공질막 적층체가 예를 들면 당해 다공질막 및 지지막을 구비하는 경우의 당해 다공질막 적층체의 제조 방법의 일 실시 형태에 대해서 설명한다. 당해 다공질막 적층체의 제조 방법은, 다공질막을 적층하는 공정을 구비하고 있다.

[0080] (적층하는 공정)

[0081] 본 공정에서는, 당해 다공질막을 예를 들면 지지막의 편면에 적층하고, 이들을 가열함으로써, 다공질막 적층체가 형성된다.

[0082] 당해 다공질막을 상기 지지막에 적층하는 방법으로서는, 예를 들면 가열에 의해 융착하는 방법, 접착제 또는 점착제를 사용하여 접착하는 방법 등을 들 수 있다.

[0083] 가열에 의해 융착하는 방법으로서는, 구체적으로는, 우선 당해 다공질막을 예를 들면 지지막의 편면에 적층하고, 이 적층체를 가열함으로써 각 층을 경계로 열 융착시켜 일체화하여, 다공질막 적층체를 얻는다. 이 가열 온도의 하한으로서는, PTFE의 유리 전이점(glass transition point)인 327℃가 바람직하고, 360℃가 보다 바람직하다. 한편, 가열 온도의 상한으로서는, 400℃가 바람직하다. 가열 온도가 327℃ 미만인 경우, 각 층의 열 융착이 불충분해질 우려가 있다. 한편, 가열 온도가 400℃를 초과하는 경우, 각 층이 변형할 우려가 있다. 또한, 상기 가열 시간으로서는, 0.5분 이상 3분 이하가 바람직하다.

[0084] 접착제 또는 점착제를 사용하여 접착하는 방법에 있어서의 접착제나 점착제로서는, 내열성, 내약품성 등의 관점에서, 용제 가용성 또는 열 가소성을 갖는 불소 수지 또는 불소 고무가 바람직하다.

[0085] (친수화 처리)

[0086] 전술과 같이 하여 얻어진 다공질막 적층체에 대하여, 친수화 처리를 행해도 좋다. 이 친수화 처리는, 다공질막 적층체에 친수성 재료를 함침(impregnate)하여, 가교(crosslink)하는 것이다. 이 친수성 재료로서는, 폴리비닐알코올(PVA), 에틸렌비닐알코올 공중합체(EVOH), 아크릴레이트 수지 등을 들 수 있다. 이 중에서도, PTFE의 섬유 표면에 흡착하기 쉽고, 함침을 균일적으로 행할 수 있는 PVA가 바람직하다.

[0087] 상기 친수화 처리는, 구체적으로는 예를 들면 다음의 순서로 행할 수 있다. 우선, 다공질막 적층체를 이소프로필알코올(IPA)에 0.25분 이상 2분 이하 침지한 후, 농도가 0.5질량% 이상 0.8질량% 이하의 PVA 수용액에 5분 이상 10분 이하 침지한다. 그 후, 다공질막 적층체를 순수에 2분 이상 5분 이하 침지한 후에, 가교제의 첨가 또는 전자선의 조사(irradiate)에 의해 가교를 행한다. 이 가교 후, 다공질막 적층체를 순수로 물 세정하고, 상온(25℃) 이상 80℃ 이하로 건조함으로써, 다공질막 적층체의 표면을 친수화할 수 있다. 또한, 상기 가교제로서는, 예를 들면 글루타르알데히드 가교, 테레프탈알데히드 가교 등을 형성하는 것이 이용된다. 또한, 상기 전자선으로서는, 예를 들면 6Mrad의 것을 이용할 수 있다.

[0088] 당해 다공질막 적층체에 의하면, 당해 다공질막을 1 또는 복수 구비함으로써, 여과 처리의 정밀도가 우수하다. 또한 당해 다공질막 적층체에 의하면, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 1 또는 복수의 지지막을 추가로 구비하고, 상기 지지막이 상기 다공질막의 편면 또는 양면에 적층되어 있음으로써, 이 지지막이 다공질막의 보호재로서 기능하기 때문에, 당해 다공질막 적층체는, 포착 성능을 향상하면서, 다공질막 적층체의 기계적 강도 및 수명을 높일 수 있다. 또한, 상기 지지막이 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 함으로써, 내열성, 화학적 안정성 등을 향상할 수 있다. 따라서, 반도체 관련 분야, 액정 관련 분야 및 식품 의료 관련 분야에 있어서의 세정, 박리, 약액 공급 등의 용도에 이용하는 분산매 및 기체의 정밀 여과 필터에 적합하다.

[0089] [그 외의 실시 형태]

[0090] 이번 개시된 실시 형태는 모든 점에서 예시로서 제한적인 것은 아니라고 생각되어야 한다. 본 발명의 범위는, 상기 실시 형태의 구성에 한정되는 것이 아니고, 청구의 범위에 의해 나타나고, 청구의 범위와 균등의 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.

[0091] [부기(appendix) 1]

[0092] 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 다공질막으로서,

[0093] 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선이, 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에서 흡열 피크를 갖고,

[0094] 상기 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하인 다공질막.

[0095] [부기 2]

[0096] 상기 흡열 피크의 상기 온셋 온도와 상기 엔드셋 온도와의 차가 15℃ 이하인 부기 1에 기재된 다공질막.

[0097] [부기 3]

[0098] 기공률이 40% 이상 90% 이하인 부기 1 또는 부기 2에 기재된 다공질막.

[0099] [부기 4]

[0100] 공경 분포의 평균 유량 공경이 69㎚ 이상 107㎚ 이하인 부기 1 또는 부기 2에 기재된 다공질막.

[0101] [부기 5]

[0102] 공경 분포의 공경비가 17% 이상 49% 이하인 부기 1 또는 부기 2에 기재된 다공질막.

[0103] [부기 6]

[0104] 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막을 1 또는 복수 구비하는 다공질막 적층체.

[0105] [부기 7]

[0106] 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 1 또는 복수의 지지막을 추가로 구비하고, 상기 지지막이 상기 다공질막의 편면 또는 양면에 적층되어 있는 부기 6에 기재된 다공질막 적층체.

[0107] [부기 8]

[0108] 폴리테트라플루오로에틸렌의 분말과 액상 윤활제와의 혼련물을 성형하는 공정을 구비하고,

[0109] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 1차 입자경에 있어서의 최대 입자경과 최소 입자경과의 차가 200㎚ 이하인 다공질막의 제조 방법.

[0110] [부기 9]

[0111] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위의 융해 열량이, 60.0J/g 이상인 부기 8에 기재된 다공질막의 제조 방법.

[0112] [부기 10]

[0113] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌의 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위를 갖는 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하인

부기 8에 기재된 다공질막의 제조 방법.

[0114] [부기 11]

[0115] 부기 1 내지 부기 5 중 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제1 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5 중 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제2 다공질막으로 이루어지고,

[0116] 상기 제1 다공질막의 1개의 주면 상에, 상기 제2 다공질막을 배치하여 이루어지는, 다공질막 적층체.

[0117] [부기 12]

[0118] 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제1 다공질막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막으로 이루어지고,

[0119] 상기 제1 지지막의 1개의 주면 상에, 상기 제1 다공질막과, 상기 제2 지지막을 상기의 순서로 배치하여 이루어지는, 다공질막 적층체.

[0120] [부기 13]

[0121] 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제1 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제2 다공질막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막으로 이루어지고,

[0122] 상기 제1 지지막의 1개의 주면 상에, 상기 제1 다공질막과, 상기 제2 다공질막을 상기의 순서로 배치하여 이루어지는, 다공질막 적층체.

[0123] [부기 14]

[0124] 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제1 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제2 다공질막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막으로 이루어지고,

[0125] 상기 제1 지지막의 1개의 주면 상에, 상기 제1 다공질막과, 상기 제2 다공질막과, 상기 제2 지지막을 상기의 순서로 배치하여 이루어지는, 다공질막 적층체.

[0126] [부기 15]

[0127] 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제1 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제2 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제3 다공질막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막으로 이루어지고,

[0128] 상기 제1 지지막의 1개의 주면 상에, 상기 제1 다공질막과, 상기 제2 다공질막과, 상기 제3 다공질막을 상기의 순서로 배치하여 이루어지는, 다공질막 적층체.

[0129] [부기 16]

[0130] 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제1 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제2 다공질막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제3 지지막으로 이루어지고,

[0131] 상기 제1 지지막의 1개의 주면 상에, 상기 제1 다공질막과, 상기 제2 지지막과, 상기 제2 다공질막과, 상기 제3 지지막을 상기의 순서로 배치하여 이루어지는, 다공질막 적층체.

[0132] [부기 17]

[0133] 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제1 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제2 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제3 다공질막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막으로 이루어지고,

[0134] 상기 제1 지지막의 1개의 주면 상에, 상기 제1 다공질막과, 상기 제2 다공질막과, 상기 제3 다공질막과, 상기 제2 지지막을 상기의 순서로 배치하여 이루어지는, 다공질막 적층체.

[0135] [부기 18]

[0136] 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제1 다공질막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제3 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제4 지지막으로 이루어지고,

[0137] 상기 제1 지지막의 1개의 주면 상에, 상기 제2 지지막과, 상기 제1 다공질막과, 상기 제3 지지막과, 상기 제4 지지막을 상기의 순서로 배치하여 이루어지는, 다공질막 적층체.

[0138] [부기 19]

[0139] 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제1 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제2 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제3 다공질막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제3 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제4 지지막으로 이루어지고,

[0140] 상기 제1 지지막의 1개의 주면 상에, 상기 제1 다공질막과, 상기 제2 지지막과, 상기 제2 다공질막과, 상기 제3 지지막과, 상기 제3 다공질막과, 상기 제4 지지막을 상기의 순서로 배치하여 이루어지는, 다공질막 적층체.

[0141] [부기 20]

[0142] 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제1 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제2 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제3 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제4 다공질막과, 부기 1 내지 부기 5의 어느 1항에 기재된 다공질막으로 이루어지는 제5 다공질막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제1 지지막과, 폴리테트라플루오로에틸렌을 주성분으로 하는 제2 지지막으로 이루어지고,

[0143] 상기 제1 지지막의 1개의 주면 상에, 상기 제1 다공질막과, 상기 제2 다공질막과, 상기 제3 다공질막과, 상기 제4 다공질막과, 상기 제5 다공질막과, 상기 제2 지지막을 상기의 순서로 배치하여 이루어지는, 다공질막 적층체.

[0144] 실시예

[0145] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0146] <다공질막>

[0147] [시험 No.1]

[0148] (성형 공정)

[0149] 원료 분말로서 표 1에 나타내는 PTFE 파인 파우더 A(제2 융해 열량 15.8J/g, 분자량 약 2800만)를 이용했다. 여기에서 사용되는 PTFE 파인 파우더 A는, 테트라플루오로에틸렌을 유화 중합하여 생성한 PTFE 입자(1차 입자)로 이루어지는 것(유화 중합품)을 건조하여, 조립한 분체이다. PTFE 파인 파우더 A의 비중 및 시차 주사 열량계(시마즈세이사쿠쇼사 제조 「DSC-60A」)에 의한 시차 주사 열량 분석 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 시차 주사 열량계에 의한 시차 주사 열량 분석은, 전술의 방법에 의해 행했다.

[0150] PTFE 파인 파우더 100질량부에 대하여, 액상 윤활제로서의 나프타(이데미츠세키유사 제조 「슈퍼 솔 FP-25」, 비점: 50℃～180℃) 18질량부의 비율로 혼련했다. 다음으로, 상기 혼련물을 성형기에 넣어 압축 성형하여, 블록 형상 성형물(1차 성형체)을 얻었다. 다음으로, 당해 블록 형상 성형물을 연속적으로 시트 형상으로 압출 성형한 후, 압연 롤러에 통과시키고, 추가로 액상 윤활제를 제거하기 위해 가열 롤(130℃～220℃)에 통과시켜 롤에 권취하여, 평균 두께 320㎛의 PTFE 시트를 형성했다. 다음으로, 롤 온도 250℃～280℃에서 세로 방향(흐름 방향)으로 4배 연신했다. 이어서 세로 연신 후의 필름의 가로 방향(폭 방향)의 양단을 척으로 고정하고, 흐름 방향과는 수직의 방향인 가로 방향으로 150℃의 분위기하에서 25배 연신을 행한 그대로 285℃에서 0.25～1분간 보존 유지하여 열 고정을 행했다. 이 연신에 의해, 두께 7㎛의 시험 No.1의 다공질막을 얻었다.

[0151] 이와 같이 연신된 시트를 360℃의 가열로를 통과시켜 1.5분간 소결하여, 시험 No.1의 다공질막을 얻었다.

[0152] [시험 No.2]

[0153] 원료 분말로서 표 1에 나타내는 비중 및 시차 주사 열량 분석 결과를 갖는 PTFE 파인 파우더 B(제2 융해 열량 17.0J/g, 분자량 약 2300만)를 이용하여, PTFE 파인 파우더 100질량부에 대하여, 액상 윤활제로서의 나프타를 16질량부의 비율로 혼련한 것, 그리고, 세로 연신은 4배의 연신 배율로 하고, 가로 연신은 21배의 연신 배율로 한 것 이외는, No.1의 다공질막과 동일한 공정에 의해 시험 No.2의 다공질막을 얻었다.

[0154] [시험 No.3]

[0155] 원료 분말로서 표 1에 나타내는 비중 및 시차 주사 열량 분석 결과를 갖는 PTFE 파인 파우더 C(제2 융해 열량 16.8J/g, 분자량 약 2200만)를 이용하여, PTFE 파인 파우더 100질량부에 대하여, 액상 윤활제로서의 나프타를 16질량부의 비율로 혼련한 것, 그리고, 세로 연신은 6배의 연신 배율로 하고, 가로 연신은 25배의 연신 배율로 한 것 이외는, No.1의 다공질막과 동일한 공정에 의해 시험 No.3의 다공질막을 얻었다.

[0156] <평가>

[0157] [압출 압력]

[0158] 캐필러리 레오미터(말번사 제조 「RH7」)를 이용하여, 이하에 나타내는 방법에 의해 측정했다. PTFE 파인 파우더 A, B 및 C 100질량부에 대하여, 액상 윤활제로서 이소파라핀계 탄화수소(이데미츠 슈퍼 솔 FP-25)를 사용하여, 20질량부의 비율로 혼련했다. 다음으로, 상기 혼련물을 직경 15㎜의 배럴부에 충전하고, 캐필러리 다이스를 사용하여 측정 온도 50℃에서 100㎜/분의 속도로 압출했을 때의 압력을 측정했다. 캐필러리 다이스는 유입각 90°이고, 캐필러리 다이의 길이 0.25㎜, 내경 2.0㎜를 사용했다.

[0159] [평균 유량 공경 및 공경비]

[0160] 맨 처음에, 시험 No.1~시험 No.3의 다공질막에 대해서, ASTM F316-03, JIS-K3832: 1990에 준거하여, 시약으로서 표면 장력 15.9mN/m의 프로필렌, 1,1,2,3,3,3산화 헥사불산(PMI사 제조 「GALWICK」)을 이용하여, 세공경 분포 측정기(PMI사 제조 펌포로미터 「CFP-1500A」)로, 공경 분포를 측정했다. 그리고, 공경 분포로부터 최대 공경[㎚]과 평균 유량 공경[㎚]을 구하고, 하기식으로부터 공경비[%]를 산출했다. 공경비가 커질수록 다공질막의 공경의 불균일이 커, 다공질막의 여과 처리의 정밀도가 저하하는 것을 의미한다.

[0161] 공경비[%]={(최대 공경-평균 유량 공경)/평균 유량 공경}×100

[0162] [기공률]

[0163] 기공률은, ASTM-D-792에 준거하여 시험 No.1~시험 No.3의 다공질막의 밀도를 측정하고, 각 다공질막의 체적에 대한 공공의 총 체적의 비율을 구했다. 구체적으로는, 이하의 순서로 기공률을 산출했다. 맨 처음에, 시험 No.1~시험 No.3의 각 다공질막을 Φ60㎜의 원형으로 펀칭하여 시료를 제작한 후에, 질량[g]과 두께[㎜]를 측정했다. 질량은 질량 천칭을 이용하여 측정하고, 두께는 디지털 시크니스 게이지를 이용하여 측정했다. 그리고, 하기식으로부터 기공률[%]을 산출했다.

[0164] 기공률[%]=[1-{질량/(시료의 편면의 면적×두께×비중 2.17)}]×100

[0165] 시험 No.1~시험 No.3의 다공질막의 압출 압력, 공경비 및 기공률의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

시험 번호	원료의 PTFE 분말													다공질막				
	원료종	비중	원료의 열 분석 (DSC)					1차 입자경						열 분석 (DSC)	평균 두께 [μm]	압출 압력 [MPa]	공경 분포	
			1st. Run (300-360℃)		2nd. Run (300-360℃)			평균 입자경 [nm]	표준 편차 [nm]	최소 입자경 [nm]	최대 입자경 [nm]	최대 입자경과 최소 입자경과의 차 [nm]	1st. Run (300-360℃)				평균 유량 공경 [nm]	공경비 [%]
			피크 엔드셋과 온셋과의 차 [℃]	제 1 융해 열량 [J/g]	피크 엔드셋과 온셋과의 차 [℃]	제 2 융해 열량 [J/g]							피크 엔드셋과 온셋과의 차 [℃]					
1	PTFE 파인 파우더 A	2.14	10.1	63.3	13.0	15.8		191	40	111	310	198	13.0	7	10.6	69.0	24.6	57
2	PTFE 파인 파우더 B	2.16	8.5	65.7	8.3	17.0		198	44	100	280	180	11.5	5	9.8	106.2	17.7	64
3	PTFE 파인 파우더 C	2.14	20.3	56.9	9.3	16.8		186	55	68	312	244	28.3	7	13.5	75.1	48.2	60

[0166]

[0167] 표 1에 나타내는 바와 같이, 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위를 갖는 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하인 시험 No.1 및 시험 No.2의 다공질막은 시험 No.3의 다공질막에 비하여 압출 압력 및 공경비가 낮았다. 이 점에서, 시험 No.1 및 시험 No.2의 다공질막은, 다공질막의 공경의 불균일이 작고, 고정밀도의 여과 처리 성능을 갖는 것을 알 수 있다. 특히, 시험 No.1의 다공질막에 있어서는, 원료인 PTFE 파인 파우더 A의 2nd Run의 융해 열량이 낮고, PTFE 파인 파우더 A가 가장 분자량이 높음에도 불구하고, 1st Run의 융해 곡선의 300℃ 이상 360℃ 이하의 범위에 갖는 흡열 피크의 온셋 온도와 엔드셋 온도와의 차가 20℃ 이하임으로써, 다공질막의 제조 시의 압출 압력이 양호한 범위로 저감되어, 공경의 불균일도 작아졌다.

[0168] 또한, 시험 No.1 및 시험 No.2는, 1차 입자경에 있어서의 최대 입자경과 최소 입자경과의 차가 200㎚ 이하이고, 승온 속도 10℃/분의 시차 주사 열량 분석으로 얻어지는 1st Run의 융해 곡선에 있어서의 300℃ 이상 360℃ 이

하의 범위의 융해 열량이 60.0J/g 이상인 PTFE 파인 파우더를 원료에 이용함으로써, 성형 시에 있어서의 액상 윤활제의 침투성이 보다 향상하여, 압출 압력을 보다 저감할 수 있었다고 생각된다.

[0169] 이상의 결과로부터, 당해 다공질막은 제조 시의 압출 압력이 저감되어, 공경의 불균일이 작기 때문에, 고정밀도의 여과 처리 성능이 요구되는 필터 등으로서 적합하게 이용할 수 있다.

부호의 설명

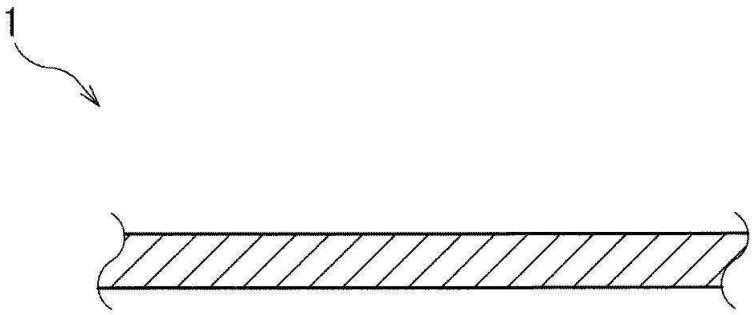
[0170] 1 : 다공질막

2 : 지지막

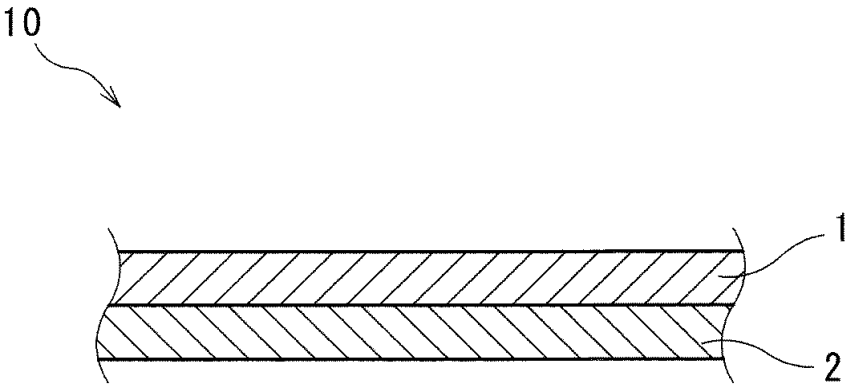
10, 20 : 다공질막 적층체

도면

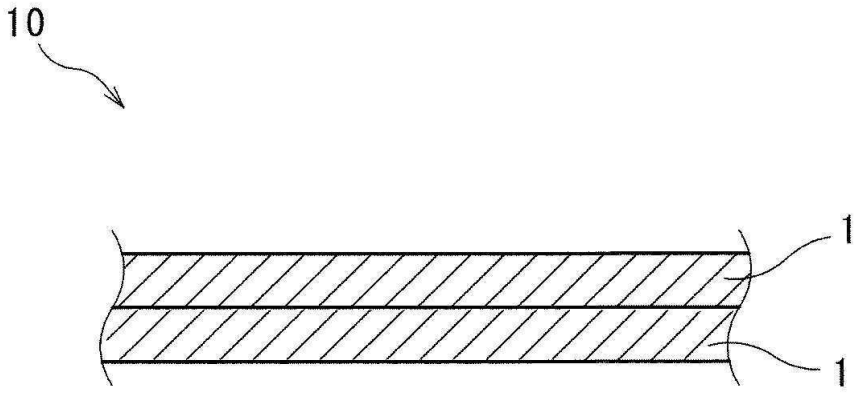
도면1



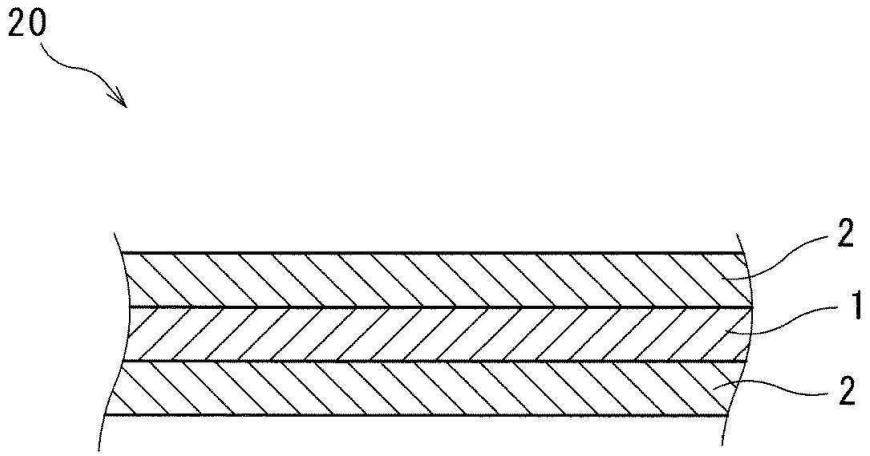
도면2



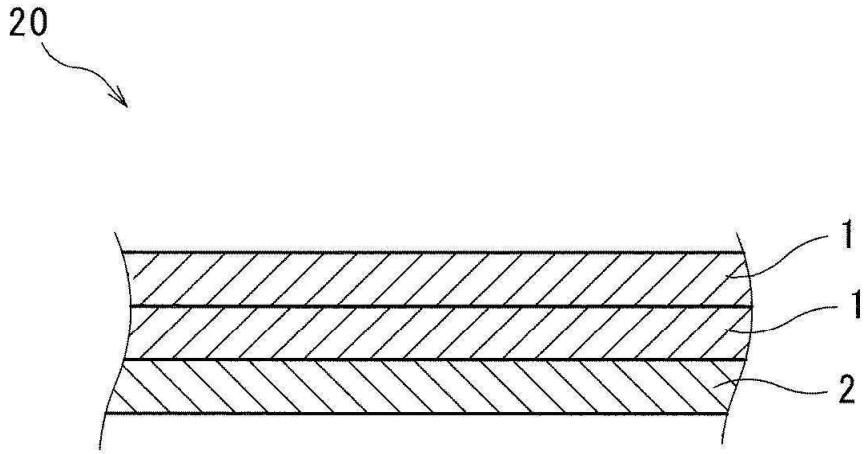
도면3



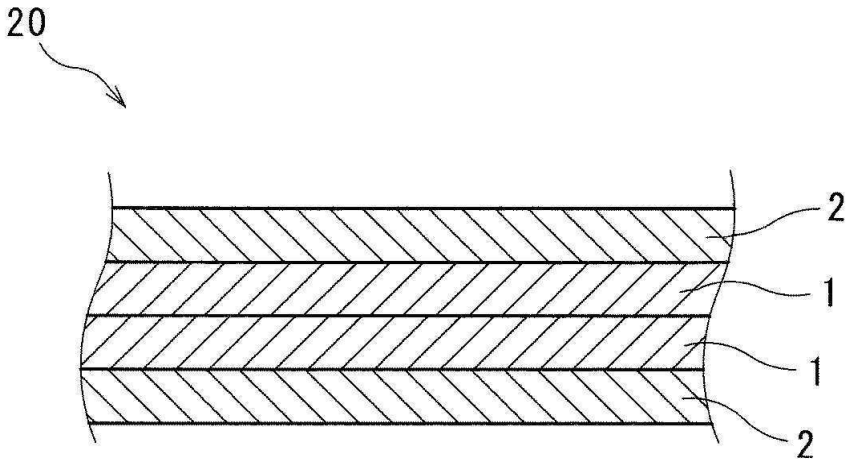
도면4



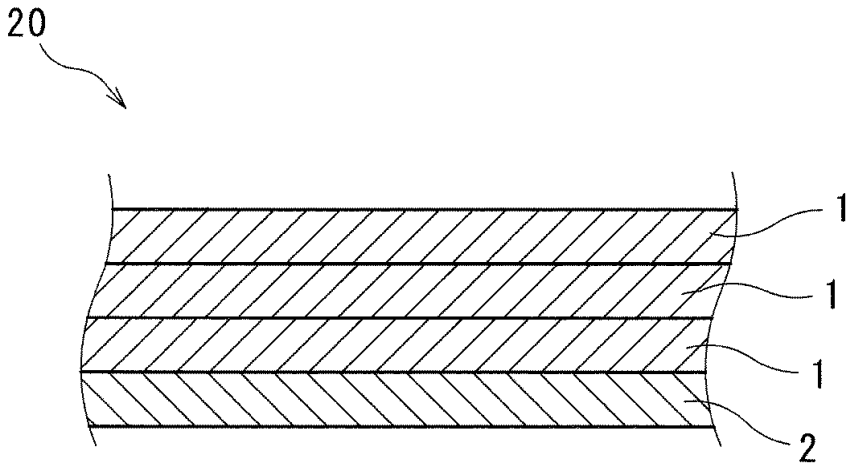
도면5



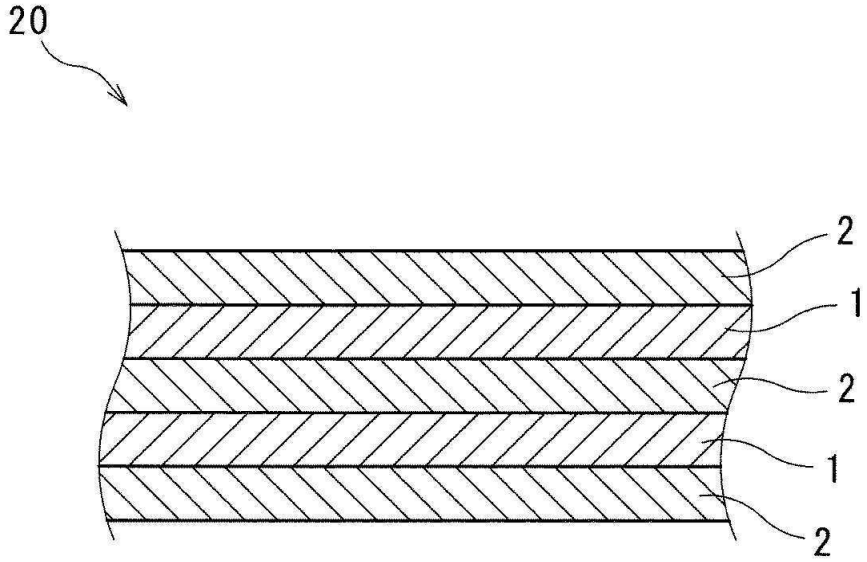
도면6



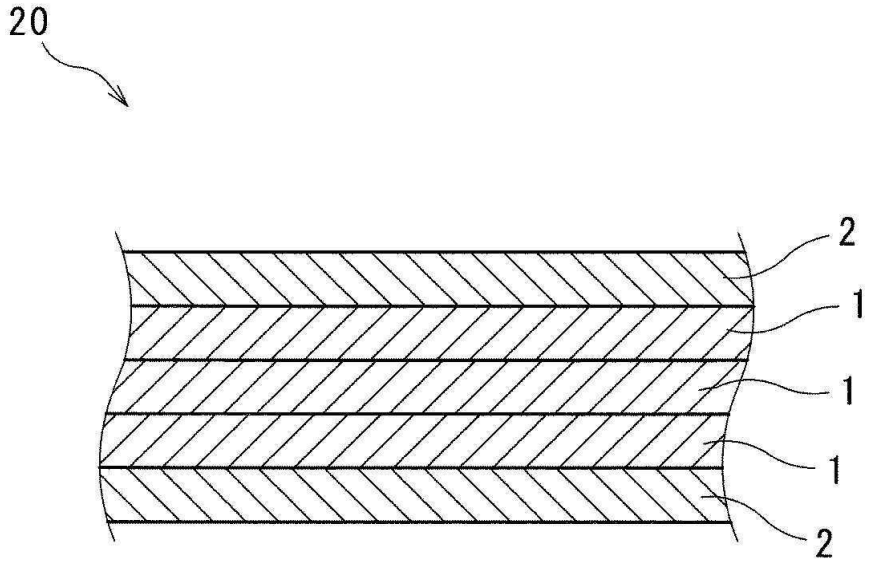
도면7



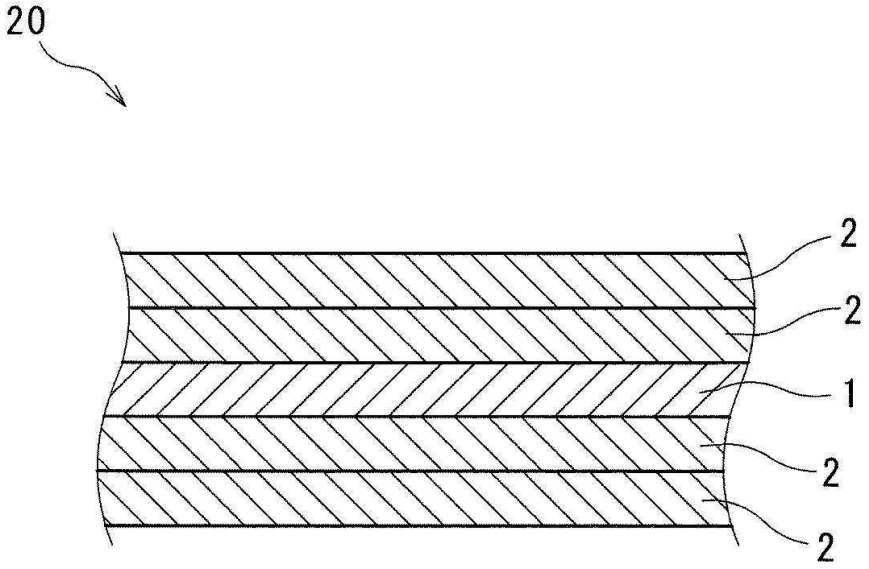
도면8



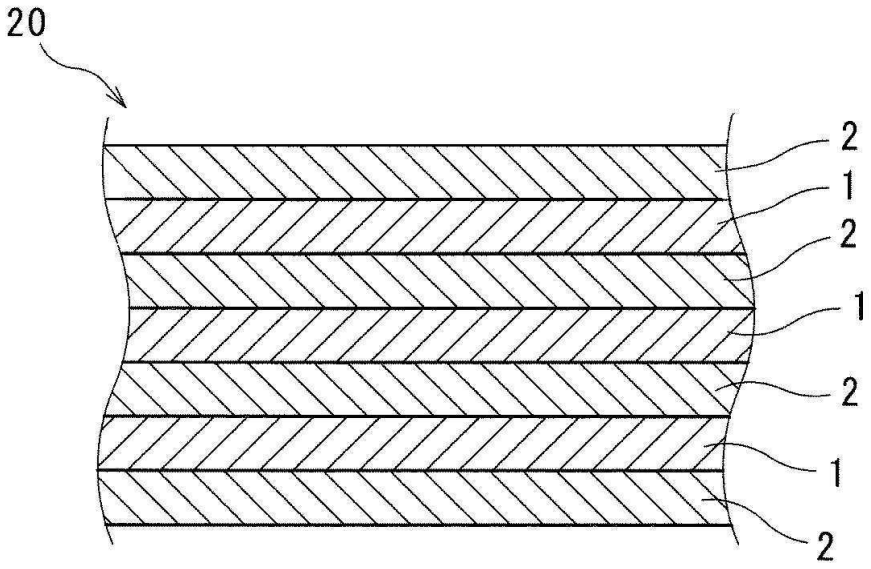
도면9



도면10



도면11



도면12

