

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년03월27일
<i>C08J 5/22</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0459960
<i>B29C 55/12</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2004년11월25일

(21) 출원번호	10-1997-0018838	(65) 공개번호	10-1998-0018104
(22) 출원일자	1997년05월16일	(43) 공개일자	1998년06월05일

(30) 우선권주장	96-123755	1996년05월17일	일본(JP)
	96-205088	1996년08월02일	일본(JP)

(73) 특허권자 닛토덴코 가부시키키가이샤
일본국 오오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2

(72) 발명자 이시노 도시야키
일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1초메 1반 2고

나바타 노리카네
일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1초메 1반 2고

마에오카 다쿠야
일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1초메 1반 2고

(74) 대리인 김영관
이병호
홍동오

심사관 : 이순국

(54) 다공성폴리테트라플루오로에틸렌막,이의제조방법,시트형폴리테트라플루오로에틸렌성형품및공기여과재

요약

미세한 폴리테트라플루오로에틸렌 분말을 액체 윤활제와 혼합하고, 이 혼합물을 하나 이상의 압출법과 롤링법으로 미소결 시트로 성형시킨다. 액체 윤활제는 하나 이상의 가열법과 압출법에 의해 시트로부터 제거된다. 이 시트형 성형품을 종방향으로 연신시켜 시차주사열량계로 분석시 345±5℃의 온도 범위에서 흡열성 피크를 갖는 결정 용해 곡선을 제공하고 결정화도가 0.1 내지 0.85이며 비중이 1.4 이하인 시트형 폴리테트라플루오로에틸렌 성형품을 제조한다. 이어서, 성형품을 횡방향으로 연신시켜 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 막을 제조한다. 본 발명의 방법은 수집 효율이 높고 압력 손실이 적으며 조입자의 누출이 감소된 유용한 다공성 PTFE 막을 우수한 재생율로 제조하는 데 유효하다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따라 실시예 5에서 수득한 공기 여과재의 구조를 도식적으로 설명하는 단면도이다.

도 2는 비교예 1에서 수득한 공기 여과재의 구조를 도식적으로 설명하는 단면도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막의 제조방법, 다공성 막이 제조되는 시트형 폴리테트라플루오로에틸렌 성형품, 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(이하 "PTFE"라고 함) 막 및 공기 여과재에 관한 것이다.

결합제를 유리 섬유에 가하고 혼합물을 시트로 성형하여 제조한 공기 여과재가 지금까지는 제진실(clean room)에 자주 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 여과재는 몇가지 문제가 있다. 예를 들면, 자가 제진(self-dusting)은 여과재 속의 접촉성 섬유 과편의 존재하에 또는 공정 동안 급흡에 의해 일어나며, 결합제의 양이 자가 제진을 억제할 정도로 증가하는 경우, 압력 손실이 증가한다(참조: JP-A 제63-16019; 본원에서 "JP-A"는 "미심사 공개된 일본 특허원"을 의미한다). 또한, 이러한 여과재가 불화수소산과 같은 종류의 화학 물질과 접촉하는 경우, 유리와 결합제가 열악해져서 제진을 일으키는 또 다른 문제가 있다.

합성 섬유로 이루어진 일렉트렛(electret) 여과재가 이들 문제를 해결하기 위해서 제안되었지만(참조: JP-A 제54-53365), 이러한 여과재는 일렉트렛 감쇠의 문제가 있다.

PTFE는 내약품성을 갖는 청정 재료이다. 따라서, 다공성 PTFE 막은 최근에 다양한 분야에서 여과재로서 사용되게 되었다. 특히, 큰 결절이 거의 없고 섬유만으로 이루어진 대단히 얇은 다공성 PTFE 막은, 예를 들면, 반도체 제조 분야와 같은 고도의 청정 대기가 요구되는 분야에서 사용하기 위한 공기 여과재로서 유용하다.

이러한 유용한 다공성 PTFE 막은, 예를 들면, 반소결 PTFE 시트를 형성(참조: 미국 특허 제4,596,837호에 상응하는 제 JP-A 제59-152825호)시킨 후, 시트를 이축 연신시켜 이를 다공성이 되도록 함(참조: JP-A 제3-221541호 또는 JP-A 제5-202217호)으로써 제조할 수 있다. 그러나, 선행 기술의 이러한 방법은 후속 연신에 적합한 "반소결 상태"를 실현시키는 조건을 고정시키기가 어렵다. 특히 온도 조건의 범위가 매우 좁기 때문에 산업상 목적하는 반소결 상태를 실현하기는 상당히 어렵다. 이러한 이유로 인해, 위에서 언급한 유용한 다공성 PTFE 막이 효과적으로 제조될 수 없었다. 시트형의 미소결 PTFE 성형품을 연신시켜 수득한 다공성 PTFE 막을 고성능 공기 여과재로서 사용하는 것은, 예를 들면, 국제특허공보 제WO 94/16802호와 제JP-A 제7-196831호에 제안되어 있다.

국제특허공보 제WO 94/16802호와 제JP-A 제7-196831호 각각에 제안되어 있는 다공성 PTFE 막은 기공 직경(평균 기공 직경)이 $0.5\mu\text{m}$ 이하로 매우 작아서 높은 수집 효율을 달성할 수 있고 두께가 매우 얇아서 낮은 압력 손실을 유지할 수 있다. 그러나, 선행 기술의 PTFE 막은 위에서 언급한 바와 같이 구조가 감소된 기공 직경과 매우 감소된 두께를 가지기 때문에 다음의 문제가 있다. 하나의 문제는 충분히 높은 청정율을 제공할 수 없다는 점인데, 왜냐하면 다공성 막의 두께와 기공 직경이 각각의 평균값을 기준으로 하여 크게 변동하여 압력 손실이 매우 낮은 부분과 핀홀에 의한 누출, 즉 여과되는 입자 크기보다 작지 않은 입자가 막을 통과하게 되기 때문이다. 또 하나의 문제는 두께와 기공 직경의 변동으로 인해 압력 손실이 변동하므로 PTFE 막을 사용하는 여과 단위가 공기 유동 속도의 넓은 분포를 나타내고 관형 공기 유동(laminar air flow)을 나타낼 수 없다는 점이다.

한편, 여과재의 가장 중요한 특성인 수집 효율과 압력 손실은 일반적으로 서로 일치하지 않는다. 즉, 수집 효율이 증가하면 압력 손실이 증가한다. 수집 효율과 압력 손실간의 균형의 측정치로서 PF(필터 성능) 값이 자주 사용된다. 이 PF값은 다음 수학적 식 1로 정의한다. 여과재의 PF 값이 높을수록 여과재의 먼지의 수집 효율은 높고 압력 손실은 낮다.

[수학적 식 1]

$$PF값 = \{-\log(\text{투과도}/100)/(\text{압력 손실})\} \times 100$$

위의 수학적 식 1에서,

투과도는 다음 관계를 사용하여 얻는다.

$$(\text{투과도}) = [100 - (\text{수집 효율})]$$

다공성 PTFE 막의 PF값에 대한 보고는 거의 없다. 예를 들면, 위에서 인용한 국제특허공보 제WO 94/16802호에 기재되어 있는 다공성 PTFE 막의 PF 값은 이의 수집 효율과 압력 손실로부터 측정되고 최대한 약 21 이하인 것으로 밝혀져 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 위에서 언급한 상황하에서 이루어졌다. 본 발명의 제1의 목적은, 수집 효율이 높고 압력 손실이 낮은 다공성 PTFE 막을 우수한 재생율로 효과적으로 제조하는 다공성 PTFE 막의 제조방법 및 다공성 막을 제조하는 방법에 사용할 수 있는 시트형 PTFE 성형품을 제공하는 것이다.

본 발명의 제2의 목적은, 수집 효율이 높고 압력 손실이 매우 낮으며 압력 손실의 변동이 감소된 다공성 PTFE 막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 제3의 목적은, 수집 효율이 매우 높고 압력 손실이 매우 낮으며 압력 손실의 변동이 상당히 감소되고 조입자(粗粒子)의 누출이 없으며 기계적 강도가 우수하고 수명이 긴 공기 여과재를 제공하는 것이다.

위에서 언급한 제1의 목적을 달성하기 위해서, 다공성 PTFE 막을 제조하는 본 발명의 제1의 방법은

미세한 PTFE 분말을 액체 윤활제와 혼합하는 단계,

혼합물을 압출법 및 롤링법 중의 하나 이상으로 미소결 시트로 성형하는 단계,

시트형 성형품을 소결된 PTFE의 용점보다 낮은 온도에서 종방향(세로 방향)으로 연신시켜 시차주사열량계로 분석시 345±5℃의 온도 범위에서 흡열 피크를 갖는 결정 용해 곡선을 제공하고 결정화도가 0.1 내지 0.85이며 비중이 1.4 이하인 시트형 PTFE 성형품을 수득하는 단계 및

시트형 PTFE 성형품을 횡방향(가로 방향)으로 연신시키는 단계를 포함한다.

피브릴화는 본 발명의 구성에 따라, 즉 미소결 시트형 PTFE 성형품을 종방향으로 연신시켜 수득하고 시차주사열량계로 분석시 345±5℃의 온도 범위에서 흡열피크를 갖는 결정 용해 곡선을 제공하고 결정화도가 0.1 내지 0.85이며 비중이 1.4 이하인 특정 특성을 갖는 시트형 PTFE 성형품을 횡방향으로 연신시키는 단계를 포함하는 방법에 따라서 전체 시트형 PTFE 성형품에 대해 기공 확장을 일으키지 않고 효과적으로 촉진된다. 그 결과, 수집 효율이 높고 압력 손실이 낮은 다공성 PTFE 막을 우수한 재생율로 제조할 수 있다.

다공성 PTFE 막을 제조하기 위한 본 발명의 제1의 방법에 있어서, 미소결 시트형 성형품의 종방향 연신은 150 내지 327℃ 미만의 온도에서 2 내지 6의 연신비로 수행하는 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 인해, 피브릴화가 효과적으로 촉진되고 특정 특성을 갖는 시트형 PTFE 성형품을 형성시킬 수 있다.

위에서 언급한 제2의 목적을 달성하기 위해서, 다공성 PTFE 막을 제조하는 본 발명의 제2의 방법은 다공성 PTFE 막을 제조하는 위에서 언급한 본 발명의 제1의 방법인데, 여기서 미소결 시트형 성형품을 종방향 연신은 10 내지 60의 연신비로 수행하고 시트형 PTFE 성형품의 횡방향 연신은 450 이상의 면적 연신비로 수행한다. 본원에서 사용하는 용어 "면적 연신비"는 시트형 PTFE 성형품의 횡방향 연신시의 연신비와 시트형 PTFE 성형품의 종방향 연신시의 연신비(10 내지 60)

의 곱이다. 이러한 구성으로 인해, 피브릴화는 전체 시트형 PTFE 성형품에 대해 균일하고 효과적으로 촉진된다. 그 결과, 수집 효율이 높고 압력 손실이 매우 낮으며(20mmH₂O 미만), 즉 PF 값이 높으며(22 이상) 압력 손실의 변동이 감소된 다공성 PTFE 막을 우수한 재생율로 제조할 수 있다.

다공성 PTFE 막을 제조하는 본 발명의 제1의 방법과 제2의 방법에 있어서, 시트형 PTFE 성형품을 횡방향으로 연신시킨 후에 열처리하는 것이 바람직하다. 이러한 열처리는 다공성 PTFE 막의 강도와 치수 안정성을 향상시키는 데 효과적이다.

다공성 PTFE 막을 제조하는 본 발명의 제1의 방법과 제2의 방법에 있어서, 시트형 PTFE 성형품을 40 내지 100℃의 온도에서 횡방향으로 연신시키는 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 인해, 기공 확장은 방지될 수 있다.

본 발명의 시트형 PTFE 성형품은 시차주사열량계로 분석시 345±5℃의 온도 범위에서 흡열 피크를 갖는 결정 용해 곡선을 제공하고 결정화도가 0.1 내지 0.85이며 비중이 1.4 이하이다. 이러한 구성을 갖는 본 발명의 시트형 PTFE 성형품은 위에서 언급한 본 발명의 다공성 PTFE 막을 제조하는 방법에 사용되는 중간체이고 중간 결정도와 중간 다공성을 갖는다. 이러한 시트형 PTFE 성형품을 횡방향으로 연신시키는 것만으로 수집 효율이 높고 압력 손실이 낮은 다공성 PTFE 막을 쉽게 수득할 수 있다.

본 발명의 다공성 PTFE 막은 압력 손실이 20mmH₂O 미만이고 PF 값이 22 이상임을 특징으로 한다. 이러한 구성으로 인해, 낮은 작동비용으로 흡진 성능이 매우 높은 여과재를 수득할 수 있다.

위에서 언급한 제3의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 공기 여과재는 압력 손실이 20mmH₂O 미만이고 PF 값이 22 이상인 위에서 언급한 다공성 PTFE 막으로 각각 이루어진 둘 이상의 퇴적층을 포함한다. 이러한 구성으로 인해, 본 발명의 여과재는 압력 손실과 수집 효율의 변동이 다공성 PTFE 막으로 이루어진 하나의 층으로만 이루어진 공기 여과재보다 작을 뿐만 아니라 조입자의 누출이 전혀 없고 기계적 강도가 향상되고 수명이 연장된다.

본 발명의 공기 여과재는 적층된 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막들 사이에 삽입된 보강재를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 인해, 플리트(pleat) 공정에 대한 적합성과 강도가 향상된다.

본 발명의 공기 여과재에 있어서, 보강재는 부직포가 바람직하데, 특히 코어의 융점이 시이드의 융점보다 높은 코어/시이드 구조를 갖는 합성 복합 섬유로 이루어진 부직포가 바람직하다. 이러한 구성으로 인해, 여과재는 열 적층 동안 수축하는 경향이 덜하고 필터 부재 제조시 플리트의 피치가 증가될 수 있다.

도 1과 도 2에서 도면부호 (1)과 (11)은 다공성 PTFE 막이고 도면부호 (2), (3), (12) 및 (13)은 코어/시이드 구조를 갖는 복합 섬유로 이루어진 스펀본디드 부직포(spunbonded nonwoven fabric)이다.

발명의 구성 및 작용

이하에서 본 발명에 따르는 다공성 PTFE 막의 제조방법을 상세하게 설명한다.

먼저 미세한 PTFE 분말을 액체 윤활제와 혼합하고, 이 혼합물을 압출법 및 롤링법 중의 하나 이상으로 미소결 상태로 성형하여 시트형 성형품을 수득한다. 미세한 PTFE 분말은 특별히 제한되지 않고 시판되는 것을 사용할 수 있다. 1차 입자 직경이 0.2 내지 0.5 μ m이고 2차 입자 직경이 300 내지 600 μ m인 미세한 PTFE 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 이의 예는 폴리플론(Polyflon) F-104(제조원: Daikin Industries, Ltd., Japan), 플루온(Fluon) CD-123(제조원: Asahi-ICI Fluoropolymers Co., Ltd.) 및 테플론(Teflon) 6J(제조원: Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd., Japan)이다.

액체 윤활제는 미세한 PTFE 분말 표면을 습윤시킬 수 있고 시트형 성형품을 수득한 후에 증발, 추출 또는 다른 기술에 의해 제거될 수 있는 한 특별히 제한되지는 않는다. 표면 장력이 약 30dyn/cm 이하인 윤활제가 바람직하다. 이의 예는 액체 파라핀, 나프타, 화이트 오일, 톨루엔 및 크실렌과 같은 탄화수소, 알콜, 케톤, 에스테르 및 이들 둘 이상의 혼합물이다.

미세한 PTFE 분말에 가해지는 액체 윤활제의 양은 미세한 PTFE 분말과 액체 윤활제의 종류와 시트형 성형품을 수득하기 위해 사용되는 성형방법에 따라 적합하게 정해진다. 그러나, 이의 첨가량은 통상적으로 미세한 PTFE 분말 100중량부당 약 5 내지 50중량부, 바람직하게는 20 내지 40중량부이다.

미세한 PTFE 분말과 액체 윤활제를 혼합한 후, 압출법 및 롤링법 중의 하나 이상으로 시트형으로 성형시킨다. 미세한 PTFE 분말과 액체 윤활제를 통상적인 온도, 바람직하게는 5 내지 19°C에서 혼합하고, 바람직하게는 30 내지 80°C의 온도에서 시트형으로 성형시킨다. 이들 성형법의 예로는 미세한 PTFE 분말과 액체 윤활제의 혼합물을 로드 형태로 압출시키고, 이 로드를 한 쌍의 롤을 사용하여 시트로 롤링하는 방법, 혼합물을 판 형태로 압출시켜 시트를 수득하는 방법 및 혼합물을 판 형태로 압출시키고, 이 판을 롤을 사용하여 롤링하여 시트를 수득하는 방법이 있다. 이렇게 수득한 시트형 성형품의 두께는 0.05 내지 0.5mm이다.

이어서, 시트형 성형품을 종방향으로 연신시켜 다공성이 되도록 한다. 일반적으로, 연신시키기 전에 액체 윤활제를 시트형 성형품으로부터 제거하는 것이 바람직하다. 액체 윤활제의 제거는 가열법 또는 추출법 또는 이들 둘을 함께 수행한다.

시트형 성형품을 종방향으로 연신시키는 것은, 높은 연신비가 다공성 막의 피브릴화를 촉진시키기 때문에 높은 연신비로 수행하는 것이 바람직하다. 그러나, 연신은 연신성 면에서 10 내지 30의 연신비로 수행하는 것이 바람직하다. 연신 동안의 온도는 통상적으로 150 내지 327°C 미만이다.

위에서 언급한 단계를 수행함으로써, 시차주사열량계로 분석시, 345±5°C의 온도 범위에서 흡열 피크를 갖는 결정 용해 곡선을 제공하고 다공성이고 결정화도가 0.1 내지 0.85이며 비중이 1.4 이하인 시트형 PTFE 성형품을 형성시킨다. 이러한 시트형 PTFE 성형품의 다공성은, 예를 들면, 주사전자현미경을 사용한 조사 또는 표시 잉크를 사용하는, 다음에 제시된 방법에 의해서 확인될 수 있다. 구체적으로, 표시 잉크를 먼저 시트형 PTFE 성형품의 표면에 적용하고, 이 표면을 용매(예: 톨루엔)에 함침시킨 천으로 닦는다. 잉크를 닦아서 완전히 제거할 수 있는 경우, 성형품은 비다공성이다. 잉크가 일부 제거되지 않고 잔류하는 경우, 성형품은 다공성이다. 본원에서 사용하는 용어 "비중"은 중량을 겉보기 용적으로 나누어서 얻은 "겉보기 비중"이다.

위에서 언급한 시트형 PTFE 성형품은 다음 견지에서 통상적인 반소결 PTFE(참조: JP-A 제59-152825)와 다르다. 본 발명에 따르는 시트형 PTFE 성형품은 소결물의 융점보다 낮은 온도에서 연신시키고 비중이 1.4 이하이며 다공성이다. 또한, 본 발명의 시트형 PTFE 성형품은 이의 결정화도를 X-선 회절계로 측정하기가 곤란함을 특징으로 한다. 이는 본 발명에 따르는 시트형 PTFE 성형품이 연신에 의해서 매우 배향되고 이러한 배향도가 결정화도를 X-선 회절계에 의해 정확하게 측정될 수 없도록 한다.

시차주사열량계(DSC)로 얻은 결정 용해 곡선상의 흡열 피크와 결정화도는 문헌(참조: JP-A 제59-152825)에서와 같이, 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 측정된 피크의 온도와 결정 용해열에 의해 정해진다.

흡열 피크와 결정화도는 문헌(참조: JP-A 제59-152825)에서와 동일하게 다음 방법으로 측정한다.

중량이 10.0±0.1mg인 샘플을 시트형 PTFE 성형품을 절단하여 제조한다. PTFE의 열변성은 시트 표면으로부터 내부로 진행되므로 샘플링을 수행하여 샘플의 시트 두께 방향으로의 변성 정도가 균형을 이루도록 한다. 중량이 10.0±0.1mg인 미소결 PTFE 샘플을 동일한 방법으로 제조한다. 이들 샘플을 사용하여, 결정 용해 곡선을 다음과 같이 얻는다.

미소결 PTFE 샘플을 DSC의 알루미늄 팬 위에 놓고, 미소결 PTFE의 용해열과 소결된 PTFE의 용해열을 다음 단계(1) 내지 단계(3)을 수행하여 측정한다.

(1) 샘플을 가열 속도 160°C/min으로 277°C로 가열한 후, 가열 속도 10°C/min으로 277 내지 360°C로 가열한다.

흡열 피크가 이 가열단계에서 기록된 결정 용해 곡선상에 나타나는 온도를 "미소결 PTFE의 융점" 또는 "미세한 PTFE 분말의 융점"으로 정한다.

(2) 360°C로 가열한 후 즉시, 샘플을 냉각 속도 80°C/min으로 277°C로 냉각시킨다.

(3) 샘플을 가열 속도 10°C/min으로 360°C로 다시 가열한다. 흡열 피크가 이 가열 단계 동안에 나타나는 온도를 "소결된 PTFE의 융점"으로 정한다.

미소결 PTFE의 용해열과 소결된 PTFE의 용해열 각각은 흡열성 곡선과 기재선 사이의 영역의 면적에 비례한다. 기재선은 DSC 차트상에서 307°C로부터 직선으로 그려져서 흡열 곡선의 우측 말단에서 기재 부분과 만난다.

이어서, 시트형 PTFE 성형품의 결정 용해 곡선을 위에서 기재한 단계(1)에 따라서 기록한다.

결정화도는 다음 수학적 식 2를 사용하여 계산한다.

[수학적 식 2]

$$\text{결정화도} = (S_1 - S_3) / (S_1 - S_2)$$

위의 수학적 식 2에서,

S_1 은 미소결 PTFE의 흡열성 곡선의 면적이고,

S_2 는 소결된 PTFE의 흡열성 곡선의 면적이며,

S_3 는 본 발명에 따르는 시트형 PTFE 성형품의 흡열성 곡선의 면적이다.

적합한 결정화도와 적합한 다공성을 갖는 시트형 PTFE 성형품을 횡방향으로 연신시킴으로써 피브릴화가 기공의 확장 없이(기공 직경의 변동을 촉진시키지 않고) 전체 PTFE 성형품에 대해 효과적으로 달성될 수 있다.

시트형 PTFE 성형품을 횡방향으로 연신시키는 동안의 온도는 40 내지 100°C가 바람직하다. 연신비는 통상적으로 20 내지 100이지만 위에서 언급한 바와 같이 횡방향으로의 연신시의 연신비와 종방향으로의 연신시의 연신비의 곱으로 정의되는 면적 연신비를 450 이상으로 조절하는 것이 바람직하다. 면적 연신비가 높을수록 피브릴화가 더욱 촉진되고 수득한 다공성 막의 PF 값은 커진다. 횡방향으로의 연신을 통해 수득한 다공성 막은 압력 손실이 50mmH₂O 이하이고 수집 효율이 99.9% 이상인 우수한 특성을 갖는다. 특히, 면적 연신비가 450 이상으로 조정되는 경우, 수득한 다공성 막은 매우 우수한 성능을 갖는데, 즉 수집 효율을 상당히 저하시키지 않으면서 압력 손실이 20mmH₂O 미만으로 낮고 PF 값이 22 이상이다. 또한, 다공성 막은 압력 손실의 변동이 감소된다. 그 결과, 낮은 작동 비용으로 흡진 성능이 매우 우수한 다공성 PTFE 막을 수득할 수 있다.

이렇게 수득한 다공성 PTFE 막을 열처리(소결처리)하여 강도와 치수 안정성을 향상시킬 수 있다. 이러한 열처리는 통상적으로 이의 치수를 고정시키면서 소결된 PTFE의 용점 이상의 온도, 바람직하게는 350 내지 400°C에서 10초 내지 3분 동안 수행한다. 그러나, 이러한 열처리는 압력 손실을 저하시킬 수 있다는 것을 인지하여야 한다. 위에서 언급한 횡방향으로의 연신을 통하여 수득한 다공성 막의 PF 값이 22 이상이고 압력 손실이 20mmH₂O 이상인 경우, 본 발명에 따르는 이러한 열처리는 압력 손실을 20mmH₂O로 저하시킬 수 있다.

공기 여과재를 다음에 설명한다.

본 발명의 공기 여과재는 각각 위에서 언급한 방법으로 수득하고 압력 손실이 20mmH₂O 미만이고 PF 값이 22 이상인 다공성 PTFE 막으로 이루어진 둘 이상의 퇴적층을 포함한다. 이러한 공기 여과재는 압력 손실의 변동과 수집 효율이, 압력 손실이 20mmH₂O 미만이고 PF 값이 22 이상인 다공성 PTFE 막으로 이루어진 하나의 층으로만 이루어진 공기 여과재보다 낮을 뿐만 아니라 침투 핀홀이 없고 덜 누출되는 구조를 갖는다. 이러한 공기 여과재는 제진실용 HEPA(고효율 미립자 공기) 필터 또는 ULPA(극저 침투 공기) 필터 등으로 사용하기에 적합하다.

본 발명의 공기 여과재 제조시, 다공성 PTFE 막의 둘 이상의 층의 적층방법은 특별히 제한되지 않는다. 이의 예로는 접착제를 사용하는 기술과 열가소성 다공성 물질(부직포, 네트 등)을 사용한 열 적층 기술이 있다. 일반적으로, 다공성 PTFE 막을 포함하고 보강재를 함유하지 않는 여과재는 플리트 가공에 대한 적합성이 불량하고 강도가 불충분하므로 다공성 PTFE 막은 다공성 재료(부직포, 네트 등)를 이들 사이에 삽입되는 보강재로서 사용함으로써 서로 적층된다.

보강재(다공성 물질)의 예로는 부직포, 직포, 메쉬 및 기타 다공성 필름이 있다. 이러한 보강재의 재료의 예로는 폴리올레핀(예: 폴리에틸렌과 폴리프로필렌), 나일론, 폴리에스테르, 아르아미드(방향족 폴리아미드), 이들 재료의 복합체(예: 코어/시이트 구조의 섬유로 이루어진 부직포와 저융점 재료와 고용점 재료로 이루어진 2층 부직포) 및 다공성 플루오로중합체

필름[예: PFA(테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체), PEP(테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체) 및 PTFE의 다공성 필름]이 있다. 코어/시이드 구조이고 코어의 용점이 시이드의 용점보다 높은 복합 합성 섬유로 이루어진 부직포와 저융점 재료와 고용점 재료로 이루어진 2층 부직포가 특히 바람직하다. 코어/시이드 구조의 복합 섬유로 이루어진 부직포와 저융점 재료와 고용점 재료로 이루어진 2층 부직포는 적층하는 동안 수축하지 않고, 이들 부직포를 사용하여 적층시킨 막은 HEPA 필터 또는 ULPA 필터로 쉽게 제조되며, 필터 부재 제조시 플리트의 피치를 증가시킬 수 있다.

본 발명은 실시예를 참고하여 이하 상세하게 설명되지만, 본 발명을 이들 실시예로 제한하는 것으로 해석해서는 안된다. 실시예에서 압력 손실, 수집 효율, 누출 방지 성능 및 PF 값의 측정은 통상적인 온도에서 다음 방법에 의해 수행되는 반면, 흡열성 곡선, 결정화도 및 비중에 대한 분석과 표면의 다공성을 확인하기 위한 분석은 위에서 언급한 방법에 의해 수행된다.

압력 손실

샘플(다공성 PTFE 막; 여과재)을 유효 면적이 100cm²인 환형 호일더에 부착시킨다. 입구와 출구 사이에 압력 차이를 샘플에 대해 부과하고, 샘플을 통과하는 유동 속도를 유량계를 사용하여 5.3cm/sec로 조정한다. 압력 손실을 이러한 상태에서 압력 계기(압력계)를 사용하여 측정한다. 이러한 측정은 각각의 샘플당 50개의 부위에서 수행한다. 이렇게 수득한 50개의 값의 평균을 여과재의 압력 손실로 정하고 변동을 이의 최대값과 최소값으로 나타낸다.

수집 효율

압력 손실의 측정에 사용한 동일한 장치를 사용하여 샘플(다공성 PTFE 막; 여과재)을 샘플을 통과하는 유동 속도가 5.3cm/sec로 되도록 조정하고 다분산성 디옥틸 프탈레이트(DOP)를 0.1 내지 0.15 μ m의 입자 농도가 l당 약 10⁷개의 입자인 방식으로 상류 부분으로부터 유동시킨다. 하류 부분에서의 입자의 농도를 입자 카운터로 측정하고 수집 효율(%)을 다음 수학적 식 3을 사용하여 측정한다.

[수학적 식 3]

$$\text{수집 효율} = \left\{ 1 - \frac{(\text{하류 부분에서의 농도})}{(\text{상류 부분에서의 농도})} \right\} \times 100\%$$

평가에 사용되는 입자의 크기는 0.1 내지 0.15 μ m이다. 변동은 이의 최대값과 최소값으로 나타낸다.

누출 방지 성능

누출 방지 성능은 0.3 μ m 이상의 입자가 수집 효율 측정시 하류 부분에서 발견되는 샘플의 수로 평가한다.

PF 값

PF 값은 수집 효율과 압력 손실로부터 위에서 제시된 수학적 식 1을 사용하여 계산한다.

실시예 1

미세한 PTFE 분말(플루온 CD-123, 제조원: Asahi-ICI Fluoropolymers Co., Ltd.) 100중량부를 액체 윤활제(액체 파라핀) 30중량부와 충분히 혼합한다. 생성된 균질의 혼합물을 20kg/cm²의 조건하에 예비성형시킨 다음, 로드 형태로 압출 성형시키고, 한 쌍의 금속 롤을 통과시켜 두께가 0.2mm인 연속상 필름(시트형 성형품)을 수득한다. 액체 윤활제를 트리클렌(Trichlene)으로 추출하여 시트형 성형품으로부터 제거한 후, 생성된 시트형 성형품을 관형 코어에 권취한다.

이렇게 수득한 시트형 성형품을 각종 온도에서 각종 연신비로 롤 연신시킴으로써 종방향으로 일축 연신시킨다. 이런 식으로 표 1에 제시한 6개의 시트형 PTFE 성형품(1번 내지 6번)을 제조한다. 표에는 DSC로 측정한 각각의 샘플의 흡열 피크(°C)와 결정화도도 제시되어 있다.

[표 1]

번호	연신 온도(℃)	연신비	흡열 피크(℃)	결정화도	비중
1	150	20	344	0.30	0.47
2	200	20	344	0.35	0.48
3	320	15	345	0.25	0.62
4	320	20	344	0.43	0.50
5	320	30	345	0.44	0.34
6	325	20	341	0.81	0.51

이어서, 4번 시트형 PTFE 성형품(다공성 표면; 비중 0.50)을 텐터를 사용하여 상이한(세 가지) 온도에서 20의 연신비로 횡방향으로 연신시켜 표 2에 제시한 3개의 다공성 PTFE 막을 제조한다. 이들 다공성 PTFE 막을 압력 손실, 수집 효율 및 누출 방지 성능에 대해서 조사한다. 수득한 결과를 표 2에 제시한다. 이 표에서는 연신 온도도 제시한다. 각각의 샘플의 압력 손실과 수집 효율을 이의 최대값과 최소값으로 나타낸다.

[표 2]

번호	연신 온도(℃)	압력 손실(mmH ₂ O)	수집 효율(%)
7	50	34-44	99.9991-99.99991
8	90	32-43	99.9994-99.99992
9	150	27-50	99.994-99.99993

표 2는 본 발명을 따르는 특정 특성을 갖는 4번 시트형 PTFE 성형품으로부터 수득한 7번 내지 9번 다공성 PTFE 막이 모두 압력 손실이 낮고 수집 효율이 높음을 보여준다. 위의 결과는 고성능의 다공성 PTFE 막이 본 발명의 방법에 따라 산업적으로 용이하게 제조될 수 있음을 보여준다.

실시예 2

표 2의 8번 다공성 PTFE 막을 345℃에서 15초 동안 가열하지만 치수를 고정하여 목적하는 다공성 PTFE 막을 수득한다. 이 막을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 압력 손실과 수집 효율에 대해 실험한다. 수득한 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

번호	압력 손실(mmH ₂ O)	수집 효율(%)
10	28-38	99.997-99.9998

열처리한 다공성 PTFE 막은 향상된 강도와 향상된 치수 안정성을 갖는다.

실시예 3

표 1에 나타난 성형품(1, 2, 3, 5 및 6번)을 텐터를 사용하여 90℃에서 횡방향으로 20의 연신비로 연신시켜 5개의 다공성 PTFE 막을 제조한다. 이들 다공성 PTFE 막을 압력 손실과 수집 효율에 대해서 실험한다. 수득한 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

번호	표 1의 성형품 번호	압력 손실(mmH ₂ O)	수집 효율(%)
11	1	32-44	99.999-99.99992
12	2	31-41	99.9994-99.99992
13	3	35-46	99.9992-99.99998
14	5	22-30	99.998-99.9997
15	6	30-39	99.999-99.9999

표 4에 나타난 결과는 5개의 다공성 PTFE 막 각각이 실제 용도에 적합한 범위 내의 높은 수집 효율과 낮은 압력 손실을 가짐을 보여준다.

실시에 4

1번 내지 6번 시트형 PTFE 성형품(다공성 표면; 비중, 0.50)을 90℃에서 횡방향으로 60의 연신비(면적 연신비, 900 및 1200)으로 텐터를 사용하여 연신시켜 16번 내지 21번의 다공성 PTFE 막을 제조한다. 이들 다공성 PTFE 막을 압력 손실과 수집 효율에 대해 조사한다. 수득한 결과를 표 5에 제시한다. 표에서 각각의 압력 손실은 평균값이고 각각의 수집 효율은 최소값이며 이들 값으로부터 PF 값을 계산한다.

[표 5]

번호	표 1의 성형품 번호	압력 손실(mmH ₂ O)	수집 효율(%)	PF 값
16	1	18	99.999	27.7
17	2	16	99.997	28.3
18	3	19	99.994	22.2
19	4	15	99.99	26.6
20	5	11	99.95	30.0
21	6	11	99.90	27.0

표 5는 실시예 1의 연신비(300 내지 400)보다 큰 연신비(900 내지 1200)로 연신시킴으로써 제조한 16번 내지 21번의 다공성 PTFE 막 모두가 각각 압력 손실이 매우 낮고 수집 효율이 높으며 PF 값이 22.2 이상임을 보여준다. 즉, 16번 내지 21번 다공성 막은 각각 압력 손실과 수집 효율 사이에 우수한 균형을 이룬다. 이러한 관계에서, 실시예 1의 7번 내지 9번 다공성 PTFE 막은 PF 값이 최대한 16이다. 또한, 16번 내지 21번 막은 압력 손실 변동이 실시예 1의 7번 내지 9번 다공성 PTFE 막보다 작다.

실시에 5

표 5에서 나타난 바와 같이 19번 다공성 막과 코어/시이드 구조를 갖는 폴리에스테르/폴리에틸렌으로 이루어진 복합 섬유로 제조된 스펀본디드 부직포(상품명: Eleves, 제조원: Unichika, Ltd., Japan)를 열 적층시켜 도 1에 제시한 바와 같은 공기 여과재를 제조한다. 도 1에서, 숫자 (1)은 19번 다공성 PTFE 막이고 숫자 (2)는 기본 중량이 15g/m²인 스펀본디드 부직포이며 숫자 (3)은 기본 중량이 70g/m²인 스펀본디드 부직포이다.

수득한 공기 여과재의 특성을 이후에 제시되는 표 7에 나타낸다.

비교예 1

다공성 막(횡방향 연신비, 40)을 국제특허공보 제WO 94/16802호의 실시예에 따라 제조한다. 이 다공성 막의 압력 손실, 수집 효율 및 PF 값을 표 6에 나타낸다.

[표 6]

압력 손실(mmH ₂ O)	수집 효율(%)	PF 값
34	99.99994	18.2

위에서 수득한 다공성 PTFE 막과 코어/시이드 구조를 갖는 폴리에스테르/폴리에틸렌으로 이루어진 복합 섬유로 제조된 스펀본디드 부직포(상품명: Eleves, 제조원: Unichika, Ltd.)를 열 적층시켜 도 2에 나타낸 바와 같은 공기 여과재를 제조한다. 부직포는 여과재의 단위면적당 총 중량이 실시예 5에서와 동일한 방식으로 사용한다. 도 2에서 숫자 (11)은 다공성 PTFE 막이고 숫자 (12)는 기본 중량이 70g/mm²인 스펀본디드 부직포이며 숫자 (13)은 기본 중량이 30g/mm²인 스펀본디드 부직포이다.

실시예 5와 비교예 1의 공기 여과재를 압력 손실, 압력 손실의 변동, 수집 효율, 수집 효율의 변동 및 누출 방지 성능에 대해 시험한다. 수득한 결과를 표 7에 나타내며 PF 값도 제시되어 있다. 각각의 PF 값은 수집 효율의 최소값과 압력 손실의 평균값으로부터 계산한다.

[표 7]

	압력 손실 (mmH ₂ O)	압력 손실의 변동(mmH ₂ O)	수집 효율(%)	수집 효율의 변동(%)	누출 방지 성능	PF 값
실시예 5	33	31-35	99.99999	99.99997 내지 99.99999 이상	0	19.8
비교예 1	36	26-45	99.99996	99.997 내지 99.99999	4	12.6

표 7은 실시예 5의 여과재가 압력 손실과 수집 효율의 변동이 매우 작을 뿐만 아니라 조입자의 누출이 거의 없는 누출 방지 성능이 높음을 분명히 보여준다. 대조적으로, 비교예 1의 여과재는 부분적으로 누출을 보인다.

위에서 언급한 바와 같이, 수집 효율이 높고 압력 손실이 낮은 다공성 PTFE 막은 미세한 PTFE 분말을 액체 운할제와 혼합하고, 이 혼합물을 압출법 및 롤링법중의 하나 이상으로 미소결 시트로 성형시킨 다음, 시트형 성형품을 소결된 PTFE의 용점보다 낮은 온도에서 종방향으로 연신시켜 시차주사 열량계로 분석시켜 345±5℃의 온도 범위에서 흡열 피크를 갖는 결정 용해 곡선을 제공하고 결정화도가 0.1 내지 0.85이며 비중이 1.4 이하인 시트형 PTFE 성형품을 수득하고, 이 시트형 PTFE 성형품을 횡방향으로 연신시킴으로써 우수한 재생율로 제조할 수 있다.

또한, 피브릴화는 미소결 시트형 PTFE 성형품을 종방향으로 10 내지 60의 연신비로 연신시키고, 시트형 PTFE 성형품을 횡방향으로 면적 연신비가 450 이상으로 되는 연신비로 연신시켜 시트형 PTFE 성형품 전체에 걸쳐 균일하고 효과적으로 촉진된다. 그 결과, 수집 효율이 높으면서 매우 높은 PF 값(22 이상)을 가질 뿐만 아니라 압력 손실의 변동이 저하된 다공성 PTFE 막이 우수한 재생율로 제조될 수 있다.

또한, 압력 손실과 수집 효율의 변동이 통상적인 단층 공기 여과재보다 작고 침투 핀홀이 없으며 누출이 없는 공기 여과재는 본 발명에 따르는 압력 손실이 20mmH₂O 미만이고 PF 값이 22 이상인 다공성 PTFE 막의 둘 이상의 층을 적층시킴으로써 제공될 수 있다.

본 발명이 이의 특정 양태를 참고로 하여 상세히 기술되었지만, 당해 분야의 숙련인들에게는 본 발명의 정신과 범위를 벗어남이 없이 각종 변동과 변형이 가능함이 자명할 것이다.

발명의 효과

본 발명의 방법에 따라 수집 효율이 높고 압력 손실이 낮은 다공성 PTFE 막을 제조할 수 있고 이 다공성 막을 사용하여 침투 핀홀이 없고 누출이 없는 공기 여과재를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

미세한 폴리테트라플루오로에틸렌 분말을 액체 윤활제와 혼합하는 단계,

수득한 혼합물을 압출법 및 롤링법 중의 하나 이상으로 미소결 시트로 성형시키는 단계,

시트형 성형품을 소결된 폴리테트라플루오로에틸렌의 용점보다 낮은 온도에서 종방향으로 연신시켜 시차주사열량계로 분석시 $345 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 흡열피크를 갖는 결정 용해 곡선을 제공하고 결정화도가 0.1 내지 0.85이며 비중이 1.4 이하인 시트형 폴리테트라플루오로에틸렌 성형품을 수득하는 단계 및

시트형 폴리테트라플루오로에틸렌 성형품을 횡방향으로 연신시키는 단계를 포함하는, 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 미소결 시트형 성형품의 종방향으로의 연신이 150 내지 327°C 미만의 온도에서 2 내지 60의 연신비로 수행되는, 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 미소결 시트형 성형품의 종방향으로의 연신이 10 내지 60의 연신비로 수행되고, 시트형 폴리테트라플루오로에틸렌 성형품의 횡방향으로의 연신이, 미소결 시트형 성형품의 횡방향으로의 연신시의 연신비와 종방향으로의 연신시의 연신비의 곱인 면적 연신비가 450 이상으로 되는 연신비로 수행되는, 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막의 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 시트형 폴리테트라플루오로에틸렌 성형품이 횡방향으로 연신된 후에 열처리되는, 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 열처리가 소결된 폴리테트라플루오로에틸렌의 용점 이상의 온도에서 수행되는, 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막의 제조방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 액체 윤활제가 시트형 성형품의 종방향으로의 연신 전에 시트형 성형품으로부터 제거되는, 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막의 제조방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 시트형 폴리테트라플루오로에틸렌 성형품의 횡방향으로의 연신이 40 내지 100℃의 온도에서 수행되는, 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막의 제조방법.

청구항 8.

시차주사열량계로 분석시 345± 5℃의 온도 범위에서 흡열 피크를 갖는 결정 용해 곡선을 제공하고 결정화도가 0.1 내지 0.85이며 비중이 1.4 이하인 시트형 폴리테트라플루오로에틸렌 성형품.

청구항 9.

5.3cm/sec의 유동 속도에서 측정된 압력 손실이 20mmH₂O 미만이고, 0.1 내지 0.15μm의 입자 크기에서 측정된 회수 효율을 사용하여 측정된 PF 값이 22 이상인, 폴리테트라플루오로에틸렌을 이축 연신시켜 제조한 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막.

청구항 10.

폴리테트라플루오로에틸렌을 이축 연신시킴으로써 제조되고, 5.3cm/sec의 유동 속도에서 측정된 압력 손실이 20mmH₂O 미만이며, 0.1 내지 0.15μm의 입자 크기에서 측정된 회수 효율을 사용하여 측정된 PF 값이 22 이상인 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막으로 각각 이루어진 둘 이상의 퇴적 층을 포함하는 공기 여과재.

청구항 11.

제10항에 있어서, 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 막의 퇴적 층들 사이에 삽입된 보강재를 함유하는 공기 여과재.

청구항 12.

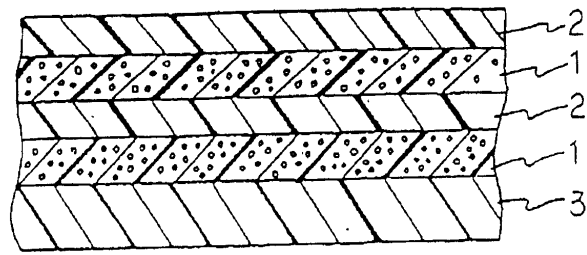
제11항에 있어서, 보강재가 부직포인 공기 여과재.

청구항 13.

제12항에 있어서, 부직포가, 코어/시이드 구조를 갖고 코어의 융점이 시이드의 융점보다 높은 복합 합성 섬유로 이루어지는 공기 여과재.

도면

도면1



도면2

