

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

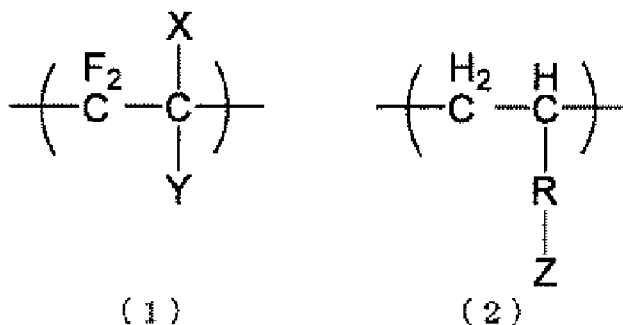
WO 2012/165503 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/18 (2006.01) C08J 9/42 (2006.01)
C08F 214/18 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
C08F 216/06 (2006.01) C08L 29/10 (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063983
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 30 日(30.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-125049 2011 年 6 月 3 日(03.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山本 弘賢(YAMAMOTO, Hiromasa) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 山本 達也(YAMAMOTO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 森澤 義富(MORIZAWA, Yoshitomi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HYDROPHILIZING AGENT COMPOSITION, HYDROPHILIZATION METHOD, HYDROPHILIZED RESIN POROUS BODY, AND METHOD FOR PRODUCING HYDROPHILIZED RESIN POROUS BODY

(54) 発明の名称: 親水化処理剤組成物、親水化方法、親水化樹脂多孔体およびその製造方法



(57) Abstract: Provided are: a hydrophilizing agent composition which is capable of efficiently hydrophilizing a resin porous body and providing the resin porous body with excellent water permeability; a hydrophilization method using the hydrophilizing agent composition; a method for producing a hydrophilized resin porous body; and a hydrophilized material. A hydrophilizing agent composition which contains: a copolymer wherein the ratio of an alternating copolymer of a repeating unit represented by formula (1) and a repeating unit represented by formula (2) is 95% or more; and a solvent. In formula (1), each of X and Y independently represents H, F, CF₃ or Cl. In formula (2), Z represents OR¹, NHR², COOR³ or SO₃R⁴; R represents a single bond, a divalent linking group which may optionally contain an ether oxygen atom or a divalent linking group which may optionally contain a ring structure; and each of R¹-R⁴ independently represents H or a monovalent organic group. In this connection, among the repeating units represented by formula (2) and contained in the copolymer, the ratio of those wherein R¹-R⁴ are H is 50% by mole or more.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/165503 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

樹脂多孔質体を効率的に親水化でき、優れた透水性を付与することができる親水化処理剤組成物、該親水化処理剤組成物を用いた親水化方法、親水化樹脂多孔体の製造方法および親水化材料の提供。下式(1)で表される繰り返し単位と下式(2)で表される繰り返し単位との交互共重合体率が95%以上である共重合体と、溶媒とを含む親水化処理剤組成物。式(1)中、XおよびYは、それぞれ独立にH、F、CF₃またはClである。式(2)中、ZはOR¹、NHR²、COOR³またはSO₃R⁴である。Rは単結合、エーテル性酸素原子を含んでもよい2価の連結基、または環構造を含んでもよい2価の連結基である。R¹~R⁴は、それぞれ独立にHまたは1価の有機基である。ただし、前記共重合体に含まれる式(2)で表される繰り返し単位のうち、R¹~R⁴がHである繰り返し単位の割合は50モル%以上である。

明 細 書

発明の名称：

親水化処理剤組成物、親水化方法、親水化樹脂多孔体およびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂多孔体等の各種材料の親水化に用いられる親水化処理剤組成物、該親水化処理剤組成物を用いた親水化方法、親水化樹脂多孔体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、濾過膜、医療用フィルタ等の分離膜や電池セパレータに樹脂多孔体を用いられている。一般に樹脂多孔体は疎水性である為、水との親和性が低い。そこで、水、水溶液等の水系液体の処理に用いられる分離膜用途においては、樹脂多孔体を親水化する技術が広く用いられている。親水化により水とのなじみが良くなり、透水性が向上する。透水性の向上は、通液時の濾過流速の増大、濾過圧力の低下等のメリットがある。

樹脂多孔体の親水化処理方法としては、たとえば、親水性モノマーを樹脂多孔体の中に含浸させ、グラフト重合する方法（特許文献1）、親水性ポリマーを含浸後、紫外線により架橋し固定化する方法（特許文献2）等が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平5－131124号公報
特許文献2：特公平7－119316号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、特許文献1に記載の親水性モノマーのグラフト重合を行う方法では、親水性モノマーの残存の問題が避けられない。樹脂多孔体に残存する親水性モノマーは水系液体の汚染の原因となるため、水系液体の分離膜として

は適していない。

特許文献 2 に記載の親水性ポリマーを紫外線で架橋する方法では、疎水性である樹脂多孔体との親和性が低いため親水性ポリマーが細孔内にまで含浸しにくく、含浸したとしても架橋により樹脂多孔体の細孔が閉塞するため、透水性の向上効果が充分に得られない問題がある。

さらに、特許文献 1 および 2 に記載の方法は、いずれも大型の特殊な装置を要するという問題もある。

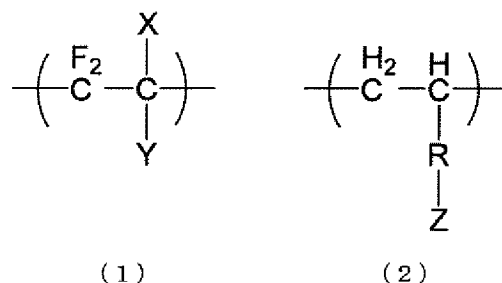
本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、樹脂多孔質体を効率的に親水化でき、優れた透水性を付与することができる親水化処理剤組成物、該親水化処理剤組成物を用いた親水化方法、親水化樹脂多孔体の製造方法および親水化材料を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、以下の [1] ～ [15] の構成を有する親水化処理剤組成物、親水化方法、親水化樹脂多孔体およびその製造方法を提供する。

[1] 下式 (1) で表される繰り返し単位と下式 (2) で表される繰り返し単位との交互共重合体率が 95% 以上である共重合体と、溶媒とを含むことを特徴とする親水化処理剤組成物。

[0006] [化1]



前記式 (1) 中、X および Y は、それぞれ独立に H、F、CF₃ または Cl である。

前記式 (2) 中、Z は OR¹、NHR²、COOR³ または SO₃R⁴ である。R は単結合、エーテル性酸素原子を含んでもよい 2 価の連結基、または環構

造を含んでもよい2価の連結基である。 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立にHまたは1価の有機基である。

ただし、前記共重合体に含まれる前記式(2)で表される繰り返し単位のうち、前記 R^1 がHである繰り返し単位の割合は50モル%以上である。

[0007] [2] 前記交互共重合体の含有量が、親水化処理剤組成物の総質量に対して、0.01～10質量%である、前記[1]に記載の親水化処理剤組成物。

[3] 前記交互共重合体の数平均分子量が、3,000～500,000であり、分子量分布(M_w/M_n)が1～5である前記[1]または[2]に記載の親水化処理剤組成物。

[4] 前記XがFであり、前記YがFまたはClである、前記[1]～[3]のいずれかに記載の親水化処理剤組成物。

[5] 前記Zが OR^1 である、前記[1]～[4]のいずれかに記載の親水化処理剤組成物。

[6] 前記Rが単結合、 $O(CH_2)_n$ または $(OCH_2CH_2)_m$ である(ただしnは2～4の整数であり、mは1～4の整数である。)、前記[1]～[5]のいずれかに記載の親水化処理剤組成物。

[0008] [7] 親水化処理剤組成物中の溶媒の量が70～99.9質量%である前記[1]～[6]のいずれかに記載の親水化処理剤組成物。

[8] 前記溶媒がアルコール類を70質量%以上の割合で含む、前記[7]に記載の親水化処理剤組成物。

[9] 前記[1]～[8]のいずれかに記載の親水化処理剤組成物を用いて被処理材料を処理することを特徴とする、材料の親水化方法。

[10] 前記[1]～[8]のいずれかに記載の親水化処理剤組成物を、樹脂多孔体に含浸させ、乾燥させることを特徴とする、親水化樹脂多孔体の製造方法。

[11] 前記樹脂多孔体を構成する樹脂が含フッ素樹脂である、前記[10]に記載の親水化樹脂多孔体の製造方法。

[12] 前記含フッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレンまたはポリフッ化ビニリデンである、前記[11]に記載の親水化樹脂多孔体の製造方法。

[0009] [13] 前記[1]～[8]のいずれかに記載の親水化処理剤組成物で被処理材料を親水化してなる親水化材料。

[14] 前記被処理材料が樹脂多孔体であり、該樹脂多孔体を構成する樹脂が含フッ素樹脂である、前記[13]に記載の親水化材料。

[15] 水系液体の分離膜用である、前記[13]または[14]に記載の親水化材料。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、樹脂多孔質体を効率的に親水化でき、優れた透水性を付与することが可能な親水化処理剤組成物を提供できる。また、該親水化処理剤組成物を用いた親水化方法により親水化樹脂多孔体および親水化材料を効率的に製造できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]合成例1における共重合体(B1)の ^{13}C NMRチャート(A)、および共重合体(A1)の ^{13}C NMRチャート(B)である。

[図2]合成例1における共重合体(B1)のIRチャート(A)、および共重合体(A1)のIRチャート(B)である。

発明を実施するための形態

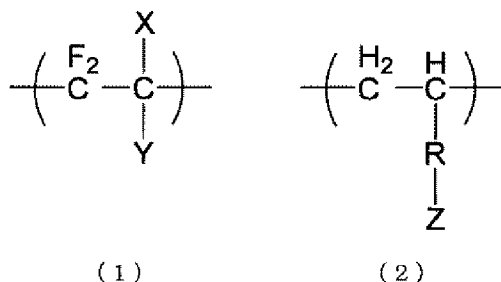
[0012] [親水化処理剤組成物]

(共重合体)

本発明の親水化処理剤組成物は、下式(1)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(1)」ともいう。)と、下式(2)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(2)」ともいう。)との交互共重合比率が95%以上の共重合体(以下、「交互共重合体」ともいう。)を含む。

[0013]

[化2]



前記式(1)中、XおよびYは、それぞれ独立にH、F、CF₃またはClである。

前記式(2)中、ZはOR¹、NHR²、COOR³またはSO₃R⁴である。Rは単結合、エーテル性酸素原子を含んでもよい2価の連結基、または環構造を含んでもよい2価の連結基である。R¹～R⁴は、それぞれ独立にHまたは1価の有機基である。

ただし、前記交互共重合体に含まれる繰り返し単位(2)のうち、前記R¹～R⁴がHである繰り返し単位の割合は50モル%以上である。

[0014] 繰り返し単位(1)は疎水性を有する繰り返し単位である。

式(1)中、XはH、F、CF₃またはClである。繰り返し単位(1)の疎水性が高くなる点から、Fが好ましい。交互共重合体中に存在するXは、1種類でも2種類以上でもよいが、安定的に製造できる点で1種類が好ましい。

YはH、F、CF₃またはClである。繰り返し単位(1)の疎水性が高くなる点からは、Fが好ましい。また、交互共重合体の耐熱性が高くなる点からは、Clが好ましい。交互共重合体中に存在するYは、1種類でも2種類以上でもよいが、安定的に製造できる点で1種類が好ましい。

繰り返し単位(1)としては、単量体の入手容易の点から、XがFであり、YがFまたはClであるものが好ましい。

[0015] 式(2)中、ZはOR¹、NHR²、COOR³またはSO₃R⁴であり、R¹～R⁴はそれぞれ独立にHまたは1価の有機基である。ただし、前記交互共重

合体に含まれる繰返し単位（２）のうち、前記 $R^1 \sim R^4$ が H である繰返し単位の割合は５０モル％以上であり、７０～１００モル％が好ましく、８５～１００モル％が特に好ましい。

繰返し単位（２）のうち、 $R^1 \sim R^4$ が H である繰返し単位、つまり Z が OH 、 NH_2 、 $COOH$ または SO_3H である繰返し単位は親水性を有する繰返し単位である。また、 $R^1 \sim R^4$ が１価の有機基である繰返し単位（２）は、 $R^1 \sim R^4$ が H である繰返し単位（２）よりも親水性の低い繰返し単位である。そのため、繰返し単位（２）のうちの、 $R^1 \sim R^4$ が H である繰返し単位と $R^1 \sim R^4$ が１価の有機基である繰返し単位との比率（モル比）を調節することで、交互共重合体全体としての親水性を調節できる。

[0016] $R^1 \sim R^4$ における１価の有機基としては、エーテル性酸素原子を含んでもよい炭素数１～６の第１級もしくは第２級のアルキル基、または該アルキル基の水素原子の１個以上が置換基で置換された基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。前記置換基としては、水酸基、アミノ基、グリシジル基等の官能基、フッ素原子等が挙げられる。

$R^1 \sim R^4$ における１価の有機基は、 $-CR^5R^6R^7$ （ R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に炭素数１～３のアルキル基である。）、炭素数１～６のアルコキシメチル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基、または $-Si(R^8)_3$ （ R^8 は炭素数１～６のアルキル基またはアリール基である。）であってもよい。

[0017] Z としては、繰返し単位（２）の親水性が高くなることから、 OR^1 が好ましく、 OH が特に好ましい。

交互共重合体中に存在する Z は１種類でも２種類以上でもよいが、安定的に製造できる点で１種類が好ましい。

[0018] R は単結合、エーテル性酸素原子を含んでもよい２価の連結基、または環構造を含んでもよい２価の連結基である。

エーテル性酸素原子を含んでもよい２価の連結基としては、炭素数が１～

100のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を含む炭素数が1～100のアルキレン基が好ましく、炭素数が1～50のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を含む炭素数が1～50のアルキレン基がより好ましく、炭素数が1～10のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を含む炭素数が1～10のアルキレン基が特に好ましい。

環構造を含んでもよい2価の連結基としては、シクロヘキシレン基またはエーテル性酸素原子を含むシクロヘキシレン基が好ましい。

Rは、交互共重合体の親水性向上の点から、単結合、 $O(CH_2)_n$ または $(OCH_2CH_2)_m$ である（ただしnは2～4の整数であり、mは1～4の整数である。）ことが好ましい。

交互共重合体中に存在する複数のRは、1種類でも2種類以上でもよいが、安定的に製造できる点で1種類が好ましい。

[0019] 本発明に用いられる交互共重合体としては、繰返し単位（1）として、前記XがF、前記YがFまたはClである繰返し単位を有し、繰返し単位（2）として、前記ZがOR¹、前記Rが単結合、 $O(CH_2)_n$ または $(OCH_2CH_2)_m$ である繰返し単位（ただしnは2～4の整数、mは1～4の整数）を有するものが好ましい。

[0020] 交互共重合体の交互共重合率は95%以上である。疎水性ドメインと親水性ドメインが偏在しない点から、95～100%が好ましく、97～100%が特に好ましい。

共重合体の交互共重合比率とは、隣り合う2つの繰返し単位の組み合わせ数の合計に対する、異なる単量体に基づく繰返し単位が隣り合っている組み合わせ数の比率である。たとえば、共重合体が1・2・1・2・2・1・2・1・2・1・2で表されるもの（ただし、1は繰返し単位（1）を示し、2は繰返し単位（2）を示す。）である場合、隣り合う2つの重合単位の組み合わせ数は10であり、異なる単量体に基づく繰返し単位が隣り合っている組み合わせ数が9であるので、交互共重合比率は90%である。

[0021] 交互共重合比率が95%未満である共重合体（以下、「ランダム共重合体」ともいう。）には、繰返し単位（1）の割合が高い部分と、繰返し単位（2）の割合が高い部分が存在し、親水基（OH、NH₂、COOHまたはSO₃H）の分布に偏りがある。そのため、ランダム共重合体は、部分によって特性（親水性、疎水性等）にばらつきがあり、これが原因となって親水化性能が十分に発揮されないと考えられる。

一方、交互共重合比率が95%以上である交互共重合体中においては、繰返し単位（1）と繰返し単位（2）とがほぼ均一に配置されている。そのため樹脂多孔体および水の両者と親和性が高く、高い親水化性能を発現できると考えられる。たとえば繰返し単位（1）とR¹がHである繰返し単位（2）との交互共重合比率が95%以上の交互共重合体は、疎水性を有する繰返し単位と親水性を有する繰返し単位とが分子内のほぼ全体にわたって交互に重合した構造を有する。親水性を有する繰返し単位が偏って分布した部分がないため、樹脂多孔体との親和性が極端に低い部分がなく、分子全体の樹脂多孔体との親和性が高くなり、親水化処理時における樹脂多孔体への含浸性が高くなっている。また、繰返し単位（1）が偏って分布した部分がないため、水との親和性が極端に低い部分がなく、分子全体の水との親和性が高くなっている。そのため、本発明の親水化処理剤で樹脂多孔体を処理した際に、樹脂多孔体の外側表面だけでなく、細孔内部の表面にも水との親和性の高い親水層が形成され、これによって透水性が向上していると考えられる。

[0022] 共重合体の交互共重合比率は、当該共重合体の合成に用いる複数種の単量体の重合反応性比から求められる。各単量体の重合反応性が低くかつ近い場合に、交互共重合比率が向上する。

[0023] 前記交互共重合体は、繰返し単位（1）および繰返し単位（2）のみから構成されることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲で、繰返し単位（1）および繰返し単位（2）以外の繰返し単位（3）を含んでいてもよい。繰返し単位（3）としては、交互共重合体の靱性を高める

点から、アルキル基の結合したビニルエーテル等が挙げられる。

前記交互共重合体中、繰返し単位（３）の割合は、交互共重合体の全繰返し単位中に０～５モル％が好ましく、０～２モル％が特に好ましい。

[0024] 前記交互共重合体の数平均分子量（ M_n ）は３，０００～５００，０００が好ましく、５，０００～３００，０００がより好ましく、１０，０００～３００，０００が特に好ましい。数平均分子量（ M_n ）が上記範囲の下限値以上であれば、親水化処理剤組成物より得られた親水層の強度が良好である。上記範囲の上限値以下であれば、親水化処理剤組成物の粘度が高くなりすぎない。

前記交互共重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）は１～５が好ましく、１～３が特に好ましい。上記範囲であれば、生産性が向上し、親水層の強度の向上が期待される。なお M_w は重量平均分子量を示す。

本発明の親水化処理剤組成物中、前記交互共重合体の含有量は、親水化処理剤組成物の総質量に対し、０．０１～１０質量％が好ましく、０．０５～５質量％より好ましく、１～５質量％が特に好ましい。

[0025] （共重合体の製造方法）

本発明の共重合体の製造方法は、繰返し単位（１）、および（２）を形成するための単量体として、互いに重合反応性が低くかつ近いものを用いる以外は、公知の方法から選択できる。該方法としては、たとえば下記方法（*i*）、（*i i*）等が挙げられる。

（*i*）重合すると繰返し単位（１）を形成する単量体と、繰返し単位（２）を形成する単量体とを共重合させる方法。

（*i i*）重合すると繰返し単位（１）を形成する単量体と、化学反応（脱保護反応等）により繰返し単位（２）となる繰返し単位を形成する単量体とを共重合させた後、得られた共重合体を化学反応させて目的とする共重合体を得る方法。

（*i*）および（*i i*）のいずれを選択するかは、繰返し単位（２）中のＺを考慮して選択される。たとえばＺがＯＨの場合は（*i*）または（*i i*）

、 NH_2 の場合は (i) または (i i)、 COOH の場合は (i i)、 SO_3H の場合は (i i) の方法が好ましく用いられる。

[0026] 以下に、Zが OR^1 である場合の前記交互共重合体（以下、「共重合体（A）」という。）の製造方法の好ましい実施形態を説明する。

本実施形態の製造方法は、下記重合工程および脱保護工程を有する。

重合工程：下式（3）で表される含フッ素オレフィン（以下、「含フッ素オレフィン（3）」ともいう。）と、下式（4）で表されるビニルエーテル（以下、「ビニルエーテル（4）」ともいう。）とを共重合させる工程。

脱保護工程：前記重合工程で得られた共重合体におけるビニルエーテル（4）に基づく重合単位の R^9 を水素原子に置換し、水酸基を生じさせる工程。



（ただし、前記式（3）中、XおよびYはそれぞれ独立にH、F、 CF_3 またはClである。前記式（4）中、 R^9 は脱保護反応により水素原子に置換される保護基である。）

[0027] つまり、本実施形態の製造方法は、重合工程において含フッ素オレフィン（3）に基づく繰り返し単位と、ビニルエーテル（4）に基づく繰り返し単位を有する含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体（以下、「共重合体（B）」という。）を得た後、共重合体（B）におけるビニルエーテル（4）に基づく繰り返し単位の R^9 を脱保護反応により水素原子に置換することで、含フッ素オレフィンに基づく繰り返し単位と、ビニルアルコールに基づく繰り返し単位とを有する共重合体（A）を得る方法である。

[0028] <重合工程>

重合工程では、含フッ素オレフィン（3）とビニルエーテル（4）とを共重合させることにより、含フッ素オレフィン（3）に基づく繰り返し単位とビニルエーテル（4）に基づく繰り返し単位とを有する共重合体（B）を得る。

含フッ素オレフィン（3）とビニルエーテル（4）とは交互共重合性が高

い。そのため、得られる共重合体（B）の交互共重合比率（含フッ素オレフィン（3）に基づく繰り返し単位とビニルエーテル（4）に基づく繰り返し単位の交互共重合比率）は、両単量体の共重合反応性比から確率計算して、95%以上となる。

共重合体（B）の交互共重合比率が95%以上であるので、次の脱保護工程で共重合体（B）から得られる共重合体（A）の交互共重合比率（含フッ素オレフィン（3）に基づく繰り返し単位とビニルアルコールに基づく繰り返し単位の交互共重合比率）も95%以上となる。

[0029] 含フッ素オレフィン（3）の具体例としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。なかでも、耐熱性に優れる点から、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンが好ましく、テトラフルオロエチレンが特に好ましい。

含フッ素オレフィン（3）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0030] ビニルエーテル（4）は、ビニルアルコールの水酸基の水素原子がR⁹で置換されている化合物である。

R⁹は、水酸基をエーテルとして保護する保護基であり、次の脱保護工程で行う脱保護反応により水素原子に置換される基である。R⁹が脱保護反応により水素原子に置換されると水酸基を生じる。

R⁹としては、有機化学分野で通常用いられる保護基が使用でき、入手容易性の点から、-CR⁵R⁶R⁷（R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基である。）、炭素数1～6のアルコキシメチル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基または-Si（R⁸）₃（R⁸は炭素数1～6のアルキル基またはアリール基である。）が好ましく、-CR⁵R⁶R⁷が特に好ましい。

[0031] ビニルエーテル（4）としては、t-ブチルビニルエーテル、1,1-ジメチルプロピルビニルエーテル、メトキシメチルビニルエーテル、テトラヒドロフリルビニルエーテル、テトラヒドロピラニルビニルエーテル、ビニロ

キシトリメチルシランまたはビニロキシジメチルフェニルシランが好ましく、入手容易の点から、*t*-ブチルビニルエーテルが特に好ましい。

ビニルエーテル（４）は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0032] 重合工程においては、含フッ素オレフィン（３）およびビニルエーテル（４）に加えて、下式（５）で表されるビニルエーテル（５）をさらに共重合させてもよい。



（ただし前記式（５）中、 R^{10} は前記 R^9 が脱保護反応する反応条件で脱保護反応しない基である。）

[0033] ビニルエーテル（５）は、ビニルアルコールの水酸基の水素原子が R^{10} で置換されている化合物である。

R^{10} は、前記 R^9 が脱保護反応する反応条件で脱保護反応しない基、つまり脱保護工程において脱保護反応しない基である。脱保護工程においては、ビニルエーテル（４）に基づく繰り返し単位が有する R^9 を脱保護反応により水素原子に置換するが、このときの反応条件において R^{10} は脱保護反応せず、ビニルエーテル（５）に基づく繰り返し単位がそのまま維持される。したがって、ビニルエーテル（５）を用いて重合工程を行うことで、共重合体（Ｂ）として、含フッ素オレフィン（３）に基づく繰り返し単位とビニルエーテル（４）に基づく繰り返し単位とビニルエーテル（５）に基づく繰り返し単位を有する共重合体を得られ、その後脱保護工程を行うことで、共重合体（Ａ）として、含フッ素オレフィン（３）に基づく繰り返し単位とビニルアルコールに基づく繰り返し単位とビニルエーテル（５）に基づく繰り返し単位を有する共重合体を得られる。

[0034] R^{10} は、 R^9 を脱保護反応により水素原子に置換する反応条件以外の条件であれば、脱保護反応する基であってもよい。

ビニルエーテル（５）における R^{10} としては、エーテル性酸素原子を含んでもよい炭素数１～６の第１級もしくは第２級のアルキル基、または該アル

キル基の水素原子の1個以上が置換基で置換された基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。前記置換基としては、水酸基、アミノ基、グリシジル基等の官能基、フッ素原子等が挙げられる。

[0035] ビニルエーテル(5)の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、アミノプロピルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル等の官能基含有ビニルエーテル；ヘプタフルオロペンチルビニルエーテル等の含フッ素ビニルエーテル等が挙げられる。

[0036] ビニルエーテル(5)とビニルエーテル(4)の重合反応性はほぼ等しい。そのため、ビニルエーテル(5)を用いる場合、ビニルエーテル(4)およびビニルエーテル(5)のいずれかのビニルエーテルと、含フッ素オレフィン(3)が交互に共重合して共重合体(B)が得られる。共重合体(B)における含フッ素オレフィン(3)に基づく繰り返し単位の両側がそれぞれビニルエーテル(4)に基づく繰り返し単位とビニルエーテル(5)に基づく繰り返し単位のいずれになるかは確率の問題となる。

ビニルエーテル(5)を用いる場合、共重合体(B)におけるビニルエーテル(5)に基づく繰り返し単位では脱保護反応が起きない。そのため、ビニルエーテル(4)とビニルエーテル(5)の比率を調節することにより、脱保護工程後の共重合体(A)におけるビニルアルコールに基づく繰り返し単位の比率を調節できる。これにより、共重合体(A)における水酸基の量を調節することで、共重合体(A)の親水性を調節できる。

[0037] 前記含フッ素オレフィン(3)、ビニルエーテル(4)、および必要に応じて用いるビニルエーテル(5)をラジカル重合させることにより、共重合体(B)が得られる。

ビニルエーテル基を有する単量体(ビニルエーテル(4)およびビニルエ

ーテル（５））は、酸性条件下において、異性化、分解あるいは単独カチオン重合を起こすおそれがある。そのため、重合を安定に進行させる点から、塩基性条件下でラジカル重合を行うことが好ましく、pHを８～９とすることが特に好ましい。

重合におけるpHを塩基性条件に調節する方法としては、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム等を重合媒体中に加える方法が好ましい。

なお、該pHは、室温（２０～２５℃）におけるpHである。

[0038] ビニルエーテル（５）を用いない場合、共重合に用いる含フッ素オレフィン（３）とビニルエーテル（４）とのモル比（含フッ素オレフィン（３）／ビニルエーテル（４））は、４０／６０～６０／４０が好ましく、４５／５５～５５／４５がより好ましく、５０／５０が特に好ましい。該モル比（含フッ素オレフィン（３）／ビニルエーテル（４））が上記範囲内であれば、含フッ素オレフィン（３）とビニルエーテル（４）とが交互に共重合した交互共重合体を得られやすい。

[0039] ビニルエーテル（５）を用いる場合、共重合に用いる含フッ素オレフィン（３）と、ビニルエーテル（４）およびビニルエーテル（５）の合計のモル比（含フッ素オレフィン（３）／（ビニルエーテル（４）＋ビニルエーテル（５）））は、４０／６０～６０／４０が好ましく、４５／５５～５５／４５がより好ましく、５０／５０が特に好ましい。該モル比（含フッ素オレフィン（３）／（ビニルエーテル（４）＋ビニルエーテル（５）））が上記範囲内であれば、含フッ素オレフィン（３）と、ビニルエーテル（４）またはビニルエーテル（５）とが交互に共重合した交互共重合体を得られやすい。

また、ビニルエーテル（５）を用いる場合、ビニルエーテル（４）とビニルエーテル（５）とのモル比（ビニルエーテル（４）／ビニルエーテル（５））は、４５／５～２５／２５が好ましく、４０／１０～２５／２５が特に好ましい。

[0040] ラジカル重合開始源としては、ラジカル重合開始剤または電離性放射線が挙げられる。

ラジカル重合開始剤としては、重合形式または重合媒体に応じて、水溶性開始剤または油溶性開始剤を適宜使用できる。

水溶性開始剤としては、たとえば、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩と、過酸化水素、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤との組み合わせからなるレドックス（酸化還元反応、*redox*）開始剤；前記レドックス開始剤に少量の鉄、第一鉄塩、硝酸銀等を共存させた無機系開始剤；またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の2塩基酸過酸化物；アゾビスイソブチルアミジン等の2塩基酸塩等の有機系開始剤が挙げられる。

油溶性開始剤としては、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシピバレート等のパーオキシエステル型過酸化物；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のジアルキルパーオキシジカーボネート；ベンゾイルパーオキシド；アゾビスイソブチルニトリル等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤としては、取り扱いの容易性等の点から、*t*-ブチルパーオキシピバレート等が好ましい。

[0041] ラジカル重合開始剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

ラジカル重合開始剤の使用量は、その種類、重合条件等に応じて適宜変更でき、共重合に用いる単量体の全量に対して、0.005～5質量%が好ましく、0.05～0.5質量%が特に好ましい。

[0042] 共重合形式としては、特に限定されず、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等が採用できる。なかでも、キシレン、トルエン等の芳香族化合物、*t*-ブチルアルコール等のアルコール類、エステル類、フロロクロロカーボン類等を重合媒体とする溶液重合が好ましい。

重合媒体の量は、共重合に用いる単量体の全量に対して、10～200質量%が好ましく、50～100質量%が特に好ましい。

また、共重合方式としては、回分式、連続式、半連続式のいずれの形式で行ってもよい。

[0043] 共重合温度は、ラジカル重合開始源、重合媒体等に応じて適宜最適値が選択でき、 $-30\sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $20\sim 70^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

共重合圧力も同様に、ラジカル重合開始源、重合媒体等に応じて適宜選択でき、 $0.1\sim 10\text{MPa}$ が好ましく、 $0.2\sim 2\text{MPa}$ が特に好ましい。

共重合時間は、 $4\sim 24$ 時間が好ましく、 $6\sim 12$ 時間が特に好ましい。

共重合体（B）の分子量は、単量体と重合媒体の比率の制御、あるいは連鎖移動剤の採用により調節できる。

[0044] 共重合体（B）の数平均分子量（ M_n ）は、前記交互共重合体と同様、 $3,000\sim 500,000$ が好ましく、 $5,000\sim 300,000$ がより好ましく、 $10,000\sim 300,000$ が特に好ましい。

共重合体（B）の分子量分布（ M_w/M_n ）は、前記交互共重合体と同様、 $1\sim 5$ が好ましく、 $1\sim 3$ がより好ましい。

[0045] <脱保護工程>

脱保護工程では、前記重合工程で得られた共重合体（B）におけるビニルエーテル（4）に基づく繰り返し単位の R^9 を脱保護反応により水素原子に置換し、水酸基を生じさせる。これにより、ビニルエーテル（4）に基づく繰り返し単位がビニルアルコールに基づく繰り返し単位に変換され、含フッ素オレフィン（3）に基づく繰り返し単位とビニルアルコールに基づく繰り返し単位を有する共重合体（A）（ZとしてOHが存在する共重合体）が得られる。共重合体（B）にビニルエーテル（5）に基づく繰り返し単位が含まれている場合は、該ビニルエーテル（5）に基づく繰り返し単位の R^{10} は脱保護反応せずそのまま維持されるので、含フッ素オレフィン（3）に基づく重合単位、ビニルアルコールに基づく重合単位、およびビニルエーテル（5）に基づく重合単位を有する共重合体（A）（ZとしてOHおよび OR^{10} が存在する共重合体）が得られる。

[0046] 共重合体（B）のビニルエーテル（4）に基づく単量体における R^9 を脱保護反応により水素原子に置換する方法としては、通常行われる、酸、熱ある

いは光による、保護化したアルコールの脱保護反応が採用できる。なかでも、得られる共重合体（A）が着色することを抑制しやすい点から、酸によってR⁹を水素原子に置換することが好ましい。

脱保護反応に用いる酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、酢酸、酪酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸等が挙げられる。

[0047] 酸による脱保護反応は、（I）硫酸／エタノール／水の混合溶液中での脱保護反応、（I I）塩酸／ジオキサンの混合溶液中での脱保護反応、（I I I）トリフルオロ酢酸／塩化メチレンの混合溶液中での脱保護反応が好ましい。ただし、酸による脱保護反応は、前記（I）～（I I I）の反応系には限定されず、水系で行ってもよく、非水系で行ってもよい。

また、酸による脱保護反応は、光の照射により酸を発生する光酸発生剤を用いて行ってもよい。光酸発生剤としては、たとえば、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等が挙げられる。具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、フェニルビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、メトキシフェニルビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-トリスフェナシルスルホン、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフレート等が挙げられる。

[0048] 脱保護工程においては、共重合体（A）に求められる用途に応じて、共重合体（B）が有する全ての保護基が脱保護される前に脱保護反応を途中で終了してもよい。この場合、含フッ素オレフィン（3）に基づく繰り返し単位と、ビニルエーテル（4）に基づく繰り返し単位と、ビニルアルコールに基づく繰り返し単位とを有する共重合体（A）（ZとしてOHおよびOR⁹が存在する共重合体）が得られる。

共重合体（B）にビニルエーテル（5）に基づく繰り返し単位が含まれている場合は、脱保護反応を途中で終了させることにより、含フッ素オレフィン（3）に基づく重合単位と、ビニルエーテル（4）に基づく繰り返し単位と、ビニルアルコールに基づく重合単位と、ビニルエーテル（5）に基づく

重合単位を有する共重合体（A）（ZとしてOH、OR⁹およびOR¹⁰が存在する共重合体）が得られる。

上記のように、脱保護反応を途中で終了させて、ビニルエーテル（4）に基づく繰り返し単位とビニルアルコールに基づく繰り返し単位との比率、またはビニルエーテル（4）に基づく繰り返し単位とビニルアルコールに基づく繰り返し単位とビニルエーテル（5）に基づく繰り返し単位との比率を調節することにより、得られる共重合体（A）の親水性、結晶性等を調節できる。

[0049] 従来、含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法としては、含フッ素オレフィンと酢酸ビニルを共重合させて得た含フッ素オレフィン／酢酸ビニル共重合体を加水分解する方法が一般的である。しかしこの方法では交互共重合比率が95%以上の含フッ素オレフィン／酢酸ビニル共重合体を得ることはできない。つまり、含フッ素オレフィンと酢酸ビニルとの重合反応性が異なるため、含フッ素オレフィンと酢酸ビニルとがランダムに共重合し、得られる含フッ素オレフィン／酢酸ビニル共重合体には、含フッ素オレフィンに基づく繰り返し単位の割合が高い部分と、酢酸ビニルに基づく繰り返し単位の割合が高い部分が存在する。そのため、該含フッ素オレフィン／酢酸ビニル共重合体から得られる含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体にも、含フッ素オレフィンに基づく繰り返し単位の割合が高い部分と、ビニルアルコールに基づく繰り返し単位の割合が高い部分が存在し、水酸基の分布に偏りがある。そのため、該含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体には、部分によって特性にばらつきがあり、これが樹脂多孔体への含浸性や透水性を低下させていたと考えられる。

これに対し、本実施形態の製造方法によれば、含フッ素オレフィン（3）と、ビニルエーテル（4）またはビニルエーテル（5）とが実質的に交互に重合するために、高分子鎖中に水酸基が均一に分布する。そのため、水酸基が特定の場所に集中しないので、高分子鎖の特定の部分の親水性が極端に高くなることを抑制でき、共重合体（A）が優れた樹脂多孔体への含浸性や透

水性を発現すると考えられる。

[0050] また、含フッ素オレフィンと酢酸ビニルを共重合させて得た含フッ素オレフィン／酢酸ビニル共重合体を加水分解する方法の場合、加水分解時に着色が生じる問題や、該加水分解に酸を用いる場合に反応速度が遅い問題等がある。

これに対し、上記した本実施形態の製造方法によれば、ビニルエーテルに基づく繰り返し単位を脱保護する場合、着色は生じにくい。また、酸による脱保護であっても十分な反応速度が得られる。そのため、着色の少ない高品質な含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を十分に高い生産性で製造できる。本実施形態において酸による脱保護が十分な反応速度で進行する要因としては、ビニルエーテル（４）のエーテル性酸素原子の方が、酢酸ビニルの酢酸基よりもプロトネーション（プロトン付加、*protonation*）しやすいためであると推定される。

[0051] （溶媒）

溶媒は、前記交互共重合体を溶解または分散させる溶媒が好ましく、前記交互共重合体を溶解させる溶媒が特に好ましい。

溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、水が好ましい。

アルコール類としては、炭素数１～１０のアルコールが挙げられ、メタノールまたはエタノールが好ましい。なかでも、親水化処理剤組成物の適用対象が樹脂多孔体である場合、樹脂多孔体への含浸性に優れることから、メタノールが好ましい。

ケトン類としては、炭素数が２～１０のアルキルケトンが挙げられる。

エステル類としては、エーテル性酸素原子を含んでもよい炭素数が２～１０のエステルが挙げられる。

[0052] 溶媒は、少なくともアルコール類を含むことが好ましく、アルコール類を７０質量％以上の割合で含むことがより好ましく、アルコール類のみからなることがさらに好ましく、メタノールのみからなることが特に好ましい。

本発明に用いられる交互共重合体は、交互共重合比率が９５％以上であり

、繰り返し単位（１）と繰り返し単位（２）とがほぼ全体にわたって交互に重合していることから、溶媒としてメタノールのみを用いる場合でも十分に溶解し得る。溶媒としてメタノールのみを用いる場合、樹脂多孔体への含浸性が特に良好となる。一方、交互共重合比率が９５％未満の共重合体を用いる場合、メタノール以外に、溶解性の向上のため、エタノール等の比較的溶解性の高い溶媒を併用し、さらにあらかじめ該共重合体と水とをなじませておくため水を併用する必要があった。このような３成分系の溶媒を用いる場合、メタノールの割合が低いため樹脂多孔体への含浸性が不十分となる、当該共重合体が水不溶性であるため液が不安定で析出が生じる等の問題があった。

[0053] 溶媒の沸点は常圧で４０～１５０℃が好ましく、４０～１００℃がより好ましく、４０～８０℃が特に好ましい。上記範囲であると、溶媒を乾燥させる際の温度を低くすることができ、材料への負荷を小さくすることができる。

溶媒は１種のみを用いてもよく、２種以上を混合した混合溶媒を用いてもよい。品質安定化の点から、１種のみを用いることが好ましい。

溶媒は親水化処理剤組成物中に７０～９９．９質量％含むことが好ましく、８０～９９．９質量％を含むことがより好ましく、９０～９９．９質量％含むことが特に好ましい。

[0054] （その他の化合物）

親水化処理剤組成物は、共重合体と溶媒以外に、その他の化合物を含んでもよい。その他の化合物としては界面活性剤、酸化防止剤等が挙げられる。

該その他の化合物は、親水化処理組成物中に０．０１～５質量％含むことが好ましく、０．０３～３質量％含むことがより好ましく、０．０５～２質量％含むことが特に好ましい。

[0055] 本発明における親水化処理剤組成物としては、 $X = F$ 、 $Y = F$ 、 $R =$ 単結合、 $Z = OH$ である交互共重合体の０．５～５質量％と、メタノールの９０

～１００質量％と含む組成物が好ましい。

[0056] (親水化処理剤組成物の用途)

本発明の親水化処理剤組成物は、疎水性を有する材料の親水化に用いられる。

ここで「疎水性を有する材料」とは、親水化処理剤組成物に含まれる交互共重合体よりも疎水性の高い材料を示す。

交互共重合体よりも疎水性の高い材料であるかどうかは、材料の水接触角を測定することにより確認できる。

本発明の親水化処理剤組成物で親水化される、疎水性を有する材料（被処理材料）およびその親水化方法については、以下において、本発明の親水化方法として説明する。

また、本発明の親水化処理剤組成物は、プライマ（下塗塗料、primer）として用いることもできる。本発明の親水化処理剤組成物をプライマとして用いることで、元の被処理材料に直接塗布できなかった樹脂（たとえばポリビニルアルコール等）をその上にコーティングすることができる。

[0057] [親水化方法]

本発明の親水化方法は、本発明の親水化処理剤組成物を用いて被処理材料を処理することを特徴とする。

被処理材料としては、親水化処理剤組成物に含まれる交互共重合体よりも疎水性の高いものであれば特に限定されない。

被処理材料の材質としては、樹脂等の有機物であってもよく、ガラス、セラミックス等の無機物であってもよい。これらの中でも割れにくい点で、樹脂が好ましい。該樹脂としては特に限定されないが、疎水性および耐熱性が高い点から、ポリイミド、ポリサルフォンまたは含フッ素樹脂が好ましい。疎水性が高い点から、含フッ素樹脂が特に好ましい。該含フッ素樹脂については、後で詳しく説明する。

被処理材料の形態は、特に限定されず、フィルム、チューブ、テープ、織物等が挙げられる。これらの内部に中空構造を有していてもよい。フィルム

をさらに加工し、ディスク形状や、カートリッジ形状をしていてもよい。

[0058] 被処理材料は、多孔体であっても非多孔体であってもよいが、本発明の有用性の点で、多孔体が好ましい。

多孔体とは孔を有する成形体のことである。

本発明の親水化処理剤組成物は共重合体とともに溶媒を含むため、多孔体の細孔内部まで含浸し、細孔内部表面まで親水化できる。このような多孔体は、透水性に優れており、水系液体の分離膜等の用途に有用である。

多孔体の空孔率が15～95%が好ましく、75～95%が特に好ましい。

多孔体の細孔直径は0.02～30 μ mが好ましい。

なお、多孔体の空孔率は、測定した材料の密度と、素材の真の密度により計算される値である。

また、多孔体の細孔直径は、電子顕微鏡での観察や、バブルポイント法等により測定される値である。

[0059] 親水化処理剤組成物を用いた被処理材料の処理には、公知の方法を用いることができる。たとえば、親水化処理剤組成物を被処理材料に接触させ、乾燥させる方法が挙げられる。本発明の親水化処理剤組成物を被処理材料に接触させると、その接触面が親水化処理剤組成物で被覆される。乾燥により溶媒を除去すると、該接触面に共重合体が付着して親水層となり、親水性が向上する。

被処理材料が多孔体であり、該多孔体に親水化処理剤組成物を含浸する場合、多孔体の外表面だけでなく、内部の細孔の表面も親水化される。

[0060] 親水化処理剤組成物を被処理材料に接触させる方法としては、親水化処理剤組成物を材料に塗布する方法、親水化処理剤組成物を材料に含浸させる方法等が挙げられ、被処理材料に応じて選択される。

親水化処理剤組成物の被処理材料への塗布は、スピンコート法、バーコート法、キャスト法、スプレー法等の公知の方法で行うことができる。

親水化処理剤組成物の樹脂多孔体への含浸は、散布、浸漬、圧入、吸引等

の公知の方法で行うことができる。プロセスの簡便性の点で、浸漬が好ましい。

乾燥は、親水化処理剤組成物に含まれる溶媒を除去するために行う。乾燥方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。プロセスの簡便性の点から、親水化処理剤組成物を含浸した樹脂多孔体をピンフレームに固定して、風乾させる、または空气中で常圧もしくは減圧条件で加熱する方法が好ましい。加熱温度は40～150℃が好ましく、加熱時間は10分～3時間が好ましい。

[0061] 上記のとおり、本発明の親水化方法においては、親水化処理剤組成物を被処理材料に接触させ、乾燥するだけの簡単な処理で、樹脂多孔体等の被処理材料に高い親水化性能を付与することができる。

[0062] [親水化材料]

本発明の親水化材料は、前記本発明の親水化処理剤組成物で被処理材料を親水化してなるものである。

被処理材料としては、前記親水化方法の説明で挙げたものと同様のものが挙げられる。被処理材料としては、樹脂多孔体が好ましく、含フッ素樹脂多孔体が特に好ましい。すなわち、親水化材料は、親水化樹脂多孔体であることが好ましく、親水化含フッ素樹脂多孔体であることが特に好ましい。

本発明の親水化材料、特に親水化樹脂多孔体は、水系液体の分離膜として有用である。

水系液体とは、溶媒中において水を主成分とする水溶液を意味し、上下水、雨水、排水、体液、薬品、飲料水、ジュース、酒等が挙げられる。

水系液体の分離膜としては、濾過膜、医療用フィルタ等が挙げられる。

ただし本発明の親水化材料の用途は前記分離膜に限定されず、その他、電池セパレータ、プライマ等の用途に利用できる。

[0063] [親水化樹脂多孔体の製造方法]

本発明の親水化樹脂多孔体の製造方法は、前記本発明の親水化処理剤組成物を、樹脂多孔体に含浸させ、乾燥することが好ましい。なお、親水化処理

剤組成物の樹脂多孔体への含浸および乾燥の好ましい条件は、上述の通りである。

(樹脂多孔体)

樹脂多孔体とは、樹脂から構成される多孔体である。

樹脂多孔体は、親水化処理剤組成物に含まれる交互共重合体よりも疎水性の高い樹脂から構成される。該樹脂としては特に限定されないが、疎水性および耐熱性が高い点から、ポリイミド、ポリアミド、ポリサルホンまたは含フッ素樹脂が好ましい。疎水性が高い点から、含フッ素樹脂が特に好ましい。

[0064] 前記含フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (EPE)、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体 (ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体 (ECTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF) 等が挙げられる。

前記含フッ素樹脂としては、入手容易の点から、テトラフルオロエチレン (PTFE) またはポリフッ化ビニリデン (PVDF) が特に好ましい。

実施例

[0065] 以下、実施例および比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によって限定して解釈されない。

[測定方法]

(数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n))

各例で得られた共重合体の数平均分子量 (M_n) および分子量分布 (M_w/M_n) は、東ソー社製の高速GPC装置「HLC-8220GPC」を使用し、ポリスチレンゲル換算のゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) で測

定した。溶離液はテトラヒドロフランを用いた。

[0066] (共重合組成)

各例で得られた共重合体の共重合組成は、得られた共重合体の ^1H NMR (核磁気共鳴) スペクトルおよび ^{19}F NMR スペクトルの測定結果から算出した。

[0067] (共重合体の構造)

各例で得られた共重合体の構造は、得られた共重合体の ^{13}C NMR スペクトルおよびIR (赤外吸収) スペクトルの測定により同定した。

[0068] (交互共重合比率の計算方法)

モノマー固有の数値であるQ値およびe値から計算される共重合反応性比に基づいて、モンテカルロ法によりシーケンス解析を行った。

[0069] (水分量の測定方法)

三菱化学社製の微量水分測定装置「CA-100」を使用し、液中の水分量を測定した。

[0070] (透水試験)

耐溶媒攪拌式セル (日本ミリポア社製) に、多孔質膜をセットし、圧力をかけてイオン交換水を通液させた時の、一定時間の通液量を測定することにより、単位面積あたりのイオン交換水の濾過流束 [単位: $\text{g} / (\text{cm}^2 \cdot \text{min})$] を測定した。該濾過流束の値が大きいほど水が通りやすい (透水性が高い) 膜であることを示す。

[0071] [合成例1: 共重合体 (A1) の合成]

(重合工程)

内容積1L (リットル) のステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、*t*-ブチルアルコールの317g、*t*-ブチルビニルエーテル (以下、「*t*-BuVE」ともいう。) の111g、炭酸カリウムの0.98gおよびパーブチルパーピバレート (以下、「PBPV」ともいう。) の50質量%1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン溶液の2.72gを仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を

除去した。次いで、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」ともいう。）の113gをオートクレーブ中に導入し、55℃まで加熱した。この時点での圧力は1.62MPaを示した。その後、8時間反応を続行し、圧力が0.86MPaまで低下したところでオートクレーブを水冷し、未反応ガスをパージ（追い出す、*purge*）して反応を停止させた。得られた重合溶液をメタノール中に投入し、生成した共重合体を析出させた後、真空乾燥を行い、共重合体（B1）を固体として得た。共重合体（B1）の収量は121g、収率は54%であった。

得られた共重合体（B1）の M_n は24,000、 M_w/M_n は1.5、共重合組成比はTFE/*t*-BuVE=50/50（モル%）であった。また、TFEおよび*t*-BuVEの共重合反応性比からの計算で、共重合体（B1）の交互共重合比率が95%以上であり、実質的に交互構造を有していることが分かった。

[0072]（脱保護工程）

前記共重合体（B1）の4.0g、36質量%濃塩酸の4.0g、およびエタノールの52gを100mLフラスコに入れ、内温78℃で加熱攪拌し、脱保護反応を行った。反応を8時間続行した後、反応液を水中に滴下し、共重合体を析出させ、水で洗浄した後、90℃で真空乾燥を行い、2.5gの共重合体（A1）を得た。

前記共重合体（B1）および得られた共重合体（A1）について、 ^{13}C NMRスペクトルおよびIRスペクトルを測定した。 ^{13}C NMRスペクトルの測定結果を図1に示し、IRスペクトルの測定結果を図2に示した。これらの結果から、共重合体（A1）においては、加水分解により99%以上の保護基（*t*-BuVEに由来する*t*-ブチル基）が脱離して水酸基が生成したことが確認できた。

（図1（A）中の「t」で示したピークが、*t*-ブチルに由来するピークである。）

[0073] [合成例2：共重合体（A2）の合成]

(重合工程)

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、酢酸メチルの 35.4 g、酢酸ビニル（以下、「VAc」ともいう。）の 63 g、および PBPV の 50 質量% 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン溶液の 2.3 g を仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を除去した。次いで、TFE の 179 g をオートクレーブ中に導入した後、55℃まで加熱した。その後、10 分間反応を続行した後、オートクレーブを水冷し、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合溶液をメタノール中に投入し、生成した共重合体を析出させた後、真空乾燥を行い、共重合体（B2）を固体として得た。共重合体（B2）の収量は 110 g、収率は 45% であった。

得られた共重合体（B1）の M_n は 84,000、 M_w/M_n は 3.3、共重合組成比は $TFE/VAc = 50/50$ （モル%）であった。また、TFE および VAc の共重合反応性比からの計算で、共重合体（B2）の交互共重合比率は 80～85% であった。

[0074] (脱保護工程)

前記共重合体（B2）の 4.1 g、36 質量%濃塩酸の 4.0 g、およびエタノールの 52 g を 100 mL フラスコに入れ、内温 78℃で加熱攪拌し、脱保護反応を行った。反応を 32 時間続行した後、反応液を水中に滴下し、共重合体を析出させ、水で洗浄した後、40℃で真空乾燥を行い、2.7 g の共重合体（A2）を得た。

前記共重合体（B2）および得られた共重合体（A2）について、 ^{13}C NMR スペクトルおよび IR スペクトルを測定した。これらの結果から、共重合体（A2）においては、99%以上の保護基（アセチル基）が脱離して水酸基が生成したことが確認できた。

[0075] [合成例 3：共重合体（A3）の合成]

(重合工程)

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、t-ブチルアル

コールの382 g、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル（以下、「HEVE」ともいう。）の68.0 g、炭酸カリウムの1.09 gおよびPBPVの50質量%1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン溶液の4.36 gを仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を除去した。次いで、TFEの89 gをオートクレーブ中に導入した後、55℃まで加熱した。この時点での圧力は1.08 MPaを示した。その後、3.5時間反応を続行し、圧力が0.04 MPaまで低下したところでオートクレーブを水冷し、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合溶液をエタノールで希釈した後、ヘキサン中に投入し、生成した共重合体を析出させた。その後、真空乾燥を行い、共重合体（A3）を固体として得た。共重合体（A3）の収量は128 g、収率は81%であった。

得られた共重合体（A3）のMnは114,000、Mw/Mnは3.9、共重合組成比はTFE/HEVE=50/50（モル%）であった。また、TFEおよびHEVEの共重合反応性比からの計算で、共重合体（A3）の交互共重合比率は95%以上であり、実質的に交互構造を有していることが分かった。

[0076] [合成例4：共重合体（A4）の合成]

（重合工程）

内容積1 Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、t-ブチルアルコールの377 g、2-ブタノールの25.3 g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（以下、「HBVE」ともいう。）の89.7 g、炭酸カリウムの1.15 gおよびPBPVの50質量%1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン溶液の3.45 gを仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を除去した。次いで、TFEの78.8 gをオートクレーブ中に導入した後、55℃まで加熱した。この時点での圧力は1.13 MPaを示した。その後、4.5時間反応を続行し、圧力が0.57 MPaまで低下したところでオートクレーブを水冷し、未

反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合溶液をエタノールで希釈した後、ヘキサン中に投入し、生成した共重合体を析出させた。その後、真空乾燥を行い、共重合体（A 4）を固体として得た。共重合体（A 4）の収量は 113 g、収率は 67 %であった。

得られた共重合体（A 4）の M_n は 78,000、 M_w/M_n は 4.9、共重合組成比は TFE/HBVE = 49/51（モル%）であった。また、TFE および HBVE の共重合反応性比からの計算で、共重合体（A 4）の交互共重合比率が 95 % 以上であり、実質的に交互構造を有していることが分かった。

[0077] [合成例 5：共重合体（A 5）の合成]

（重合工程）

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、t-ブチルアルコールの 410 g、2-ブタノールの 55.4 g、ジエチレングリコールモノビニルエーテル（以下、「DEGMVE」ともいう。）の 55.4 g、炭酸カリウムの 1.73 g および「PBPV」の 50 質量% 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン溶液の 2.31 g を仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を除去した。次いで、TFE の 50.8 g をオートクレーブ中に導入した後、55℃まで加熱した。この時点での圧力は 0.62 MPa を示した。その後、2.7 時間反応を続行し、圧力が 0.11 MPa まで低下したところでオートクレーブを水冷し、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合溶液をエタノールで希釈した後、ヘキサン中に投入し、生成した共重合体を析出させた。その後、真空乾燥を行い、共重合体（A 5）を固体として得た。共重合体（A 5）の収量は 81.2 g、収率は 75 % であった。

得られた共重合体（A 5）の M_n は 16,000、 M_w/M_n は 2.4、共重合組成比は TFE/DEGMVE = 49/51（モル%）であった。また、TFE および DEGMVE の共重合反応性比からの計算で、共重合体（A 5）の交互共重合比率が 95 % 以上であり、実質的に交互構造を有してい

ることが分かった。

[0078] [実施例 1]

合成例 1 で得た共重合体 (A 1) の 1 g をメタノール (水分量 271 ppm) の 99 g に溶解し、親水化処理剤組成物を調製した。この親水化処理剤組成物に PTFE 多孔質膜 (アドバンテック社製、製品名: T-100A-047A、空孔率 79%、細孔直径 1.0 μm) を 60 分間浸漬した後、50°C で 30 分間乾燥させ、親水化 PTFE 多孔質膜を得た。

得られた親水化 PTFE 多孔質膜の質量を測定したところ、元の PTFE 多孔質膜の質量に対し 2.6% 増加していた。

また、得られた親水化 PTFE 多孔質膜について、圧力差 0.15 MPa で透水試験を行ったところ、イオン交換水の濾過流束は 2.5 g / (cm² · min) であった。

[0079] [実施例 2]

共重合体 (A 1) の代わりに共重合体 (A 3) を用いた以外は実施例 1 と同様にして親水化 PTFE 多孔質膜を得た。

得られた親水化 PTFE 多孔質膜の質量を測定したところ、元の PTFE 多孔質膜の質量に対し 3.7% 増加していた。

また、得られた親水化 PTFE 多孔質膜について、圧力差 0.15 MPa で透水試験を行ったところ、イオン交換水の濾過流束は 7.7 g / (cm² · min) であった。

[0080] [実施例 3]

共重合体 (A 1) の代わりに共重合体 (A 4) を用いた以外は実施例 1 と同様にして親水化 PTFE 多孔質膜を得た。

得られた親水化 PTFE 多孔質膜の質量を測定したところ、元の PTFE 多孔質膜の質量に対し 4.0% 増加していた。

また、得られた親水化 PTFE 多孔質膜について、圧力差 0.15 MPa で透水試験を行ったところ、イオン交換水の濾過流束は 7.6 g / (cm² · min) であった。

[0081] [実施例 4]

共重合体 (A 1) の代わりに共重合体 (A 5) を用いた以外は実施例 1 と同様にして親水化 P T F E 多孔質膜を得た。

得られた親水化 P T F E 多孔質膜の質量を測定したところ、元の P T F E 多孔質膜の質量に対し 3. 3 % 増加していた。

また、得られた親水化 P T F E 多孔質膜について、圧力差 0. 1 5 M P a で透水試験を行ったところ、イオン交換水の濾過流束は $21.9 \text{ g} / (\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ であった。

[0082] [比較例 1]

共重合体 (A 1) の代わりに共重合体 (A 2) を用いた以外は実施例 1 と同様にして親水化 P T F E 多孔質膜を得た。

得られた親水化 P T F E 多孔質膜の質量を測定したところ、元の P T F E 多孔質膜の質量に対し 4. 3 % 増加していた。

また、得られた親水化 P T F E 多孔質膜について、圧力差 0. 1 5 M P a で透水試験を行ったところ、イオン交換水の濾過流束は $1.7 \text{ g} / (\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ であった。

[0083] [比較例 2]

親水化処理剤組成物の代わりにメタノール（水分量 2 7 1 p p m）を用いた以外は実施例 1 と同様にして親水化 P T F E 多孔質膜を得た。得られた P T F E 多孔質膜について、圧力差 0. 1 5 M P a で透水試験を行ったところ、イオン交換水は透水しなかった。

[0084] 親水化処理剤組成物として繰り返し単位 (1) と繰り返し単位 (2) との交互共重合比率が 9 5 % 以上の共重合体 (A 1) のメタノール溶液を用いた実施例 1 ~ 4 は、イオン交換水の濾過流束は、良好であった。すなわち P T F E 多孔質膜の親水性が向上し、水が通りやすい膜となっていた。

一方、親水化処理剤組成物として繰り返し単位 (1) と繰り返し単位 (2) との交互共重合比率が 9 5 % 未満の共重合体 (A 2) のメタノール溶液を用いた比較例 1 は、親水化処理剤組成物が十分に含浸されかつ P T F E 多孔

質膜の重量が増加したにもかかわらず、イオン交換水の濾過流束が、実施例 1 に比べて 6 割程度と不十分であった。すなわち、水が通りにくい膜となっていた。

親水化処理剤組成物の代わりにメタノールを用いた比較例 2 で得られた膜は全く水が通らなかった。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明の親水化処理剤組成物で樹脂多孔体等の被処理材料を処理するだけで、該被処理材料に対し、効率的に高い親水性能を付与することができる。

被処理材料として樹脂多孔体を用いた場合、得られた親水化樹脂多孔体は、透水性が高く、水系の液体の分離膜として有用であり、たとえば濾過膜や医療用フィルタ等として用いることが可能である。また、その付与された親水性を利用し、電池用のセパレータとして用いることができる。

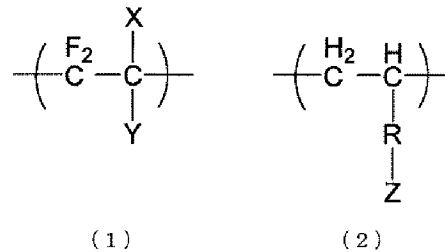
さらに、本発明の親水化処理剤組成物をプライマとして用いた場合は、元の樹脂多孔体には塗布できなかった樹脂をその上にコーティングすることができる等、産業上、有用である。

なお、2011年6月3日出願された日本特許出願2011-125049号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下式（１）で表される繰り返し単位と下式（２）で表される繰り返し単位との交互共重合体率が９５％以上である共重合体と、溶媒とを含むことを特徴とする親水化処理剤組成物。

[化1]



前記式（１）中、XおよびYは、それぞれ独立にH、F、CF₃またはClである。

前記式（２）中、ZはOR¹、NHR²、COOR³またはSO₃R⁴である。Rは単結合、エーテル性酸素原子を含んでもよい２価の連結基、または環構造を含んでもよい２価の連結基である。R¹～R⁴は、それぞれ独立にHまたは１価の有機基である。

ただし、前記共重合体に含まれる前記式（２）で表される繰り返し単位のうち、前記R¹～R⁴がHである繰り返し単位の割合は５０モル％以上である。

[請求項2] 前記交互共重合体の含有量が、親水化処理剤組成物の総質量に対して、０．０１～１０質量％である、請求項１に記載の親水化処理剤組成物。

[請求項3] 前記交互共重合体の数平均分子量が、３，０００～５００，０００であり、分子量分布（Mw/Mn）が１～５である請求項１または２に記載の親水化処理剤組成物。

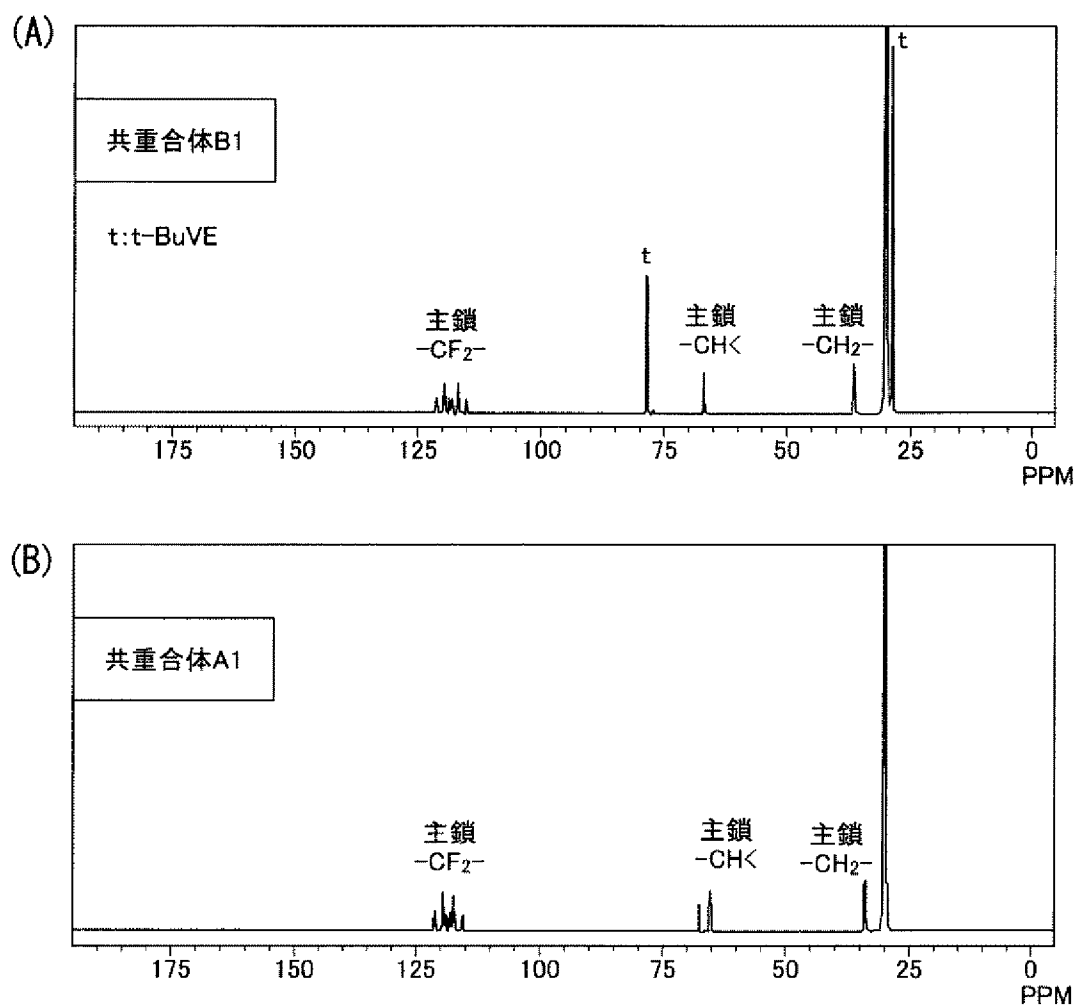
[請求項4] 前記XがFであり、前記YがFまたはClである、請求項１～３のいずれか一項に記載の親水化処理剤組成物。

[請求項5] 前記ZがOR¹である、請求項１～４のいずれか一項に記載の親水

化処理剤組成物。

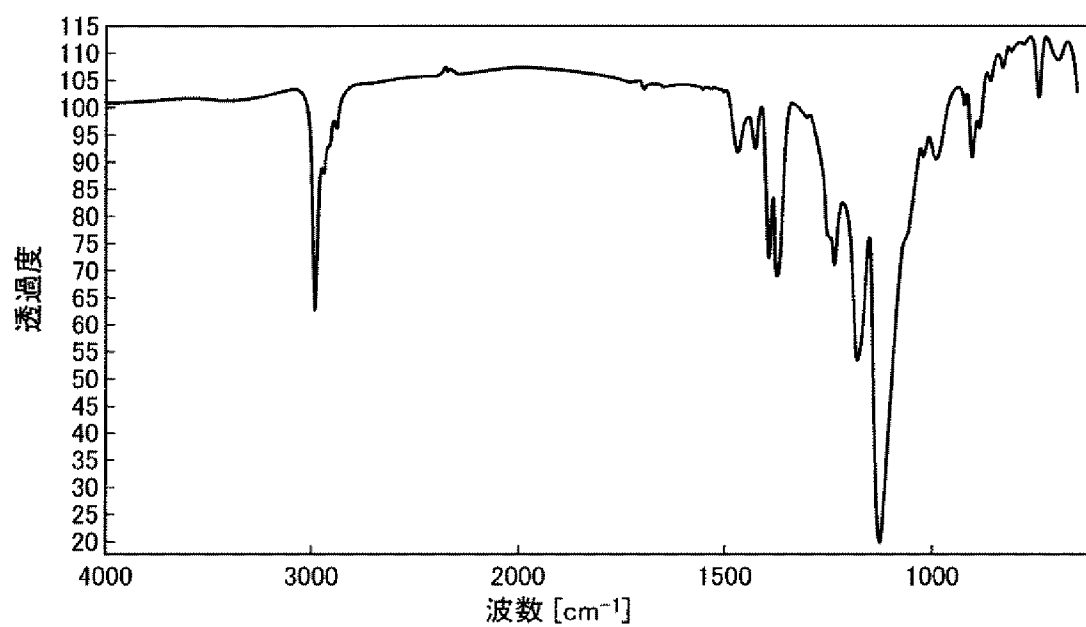
- [請求項6] 前記Rが単結合、 $O(CH_2)_n$ または $(OCH_2CH_2)_m$ である（ただしnは2～4の整数であり、mは1～4の整数である。）、請求項1～5のいずれか一項に記載の親水化処理剤組成物。
- [請求項7] 親水化処理剤組成物中の溶媒の量が70～99.9質量%である請求項1～6のいずれか一項に記載の親水化処理剤組成物。
- [請求項8] 前記溶媒がアルコール類を70質量%以上の割合で含む、請求項7に記載の親水化処理剤組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の親水化処理剤組成物を用いて被処理材料を処理することを特徴とする、材料の親水化方法。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載の親水化処理剤組成物を、樹脂多孔体に含浸させ、乾燥させることを特徴とする、親水化樹脂多孔体の製造方法。
- [請求項11] 前記樹脂多孔体を構成する樹脂が含フッ素樹脂である、請求項10に記載の親水化樹脂多孔体の製造方法。
- [請求項12] 前記含フッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレンまたはポリフッ化ビニリデンである、請求項11に記載の親水化樹脂多孔体の製造方法。
- [請求項13] 請求項1～8のいずれか一項に記載の親水化処理剤組成物で被処理材料を親水化してなる親水化材料。
- [請求項14] 前記被処理材料が樹脂多孔体であり、該樹脂多孔体を構成する樹脂が含フッ素樹脂である、請求項13に記載の親水化材料。
- [請求項15] 水系液体の分離膜用である、請求項13または14に記載の親水化材料。

[図1]

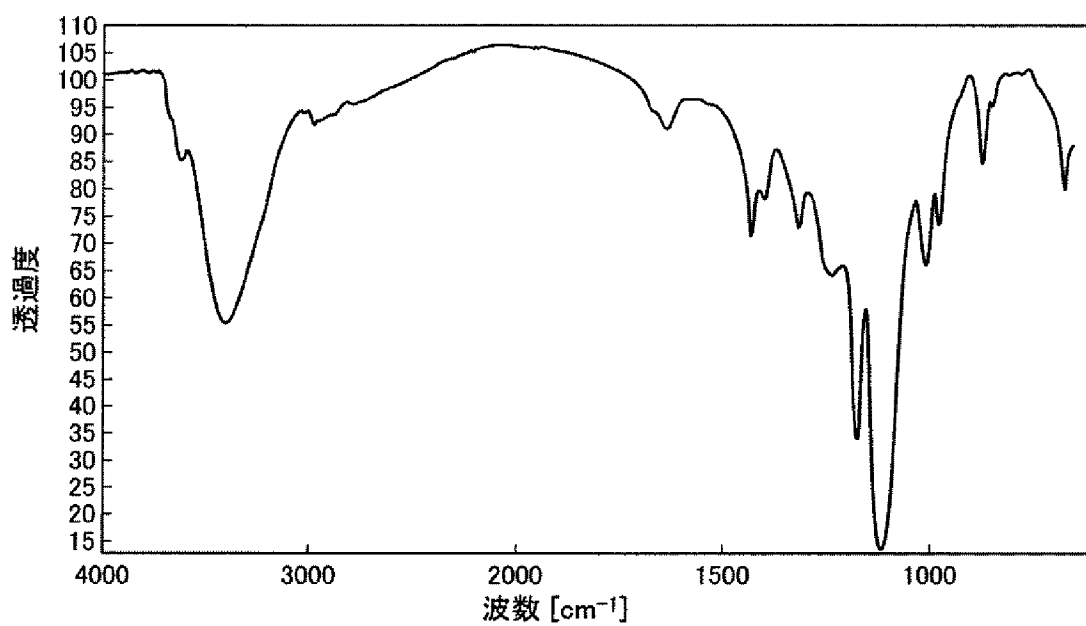


[図2]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/18(2006.01)i, C08F214/18(2006.01)i, C08F216/06(2006.01)i,
C08F216/12(2006.01)i, C08J9/42(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L29/10
(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L27/18, C08F214/18, C08F216/06, C08F216/12, C08J9/42, C08L29/04,
C08L29/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-301033 A (Japan Gore-Tex Inc.), 16 November 1993 (16.11.1993), entire text & US 5130024 A & EP 456939 A1	1-15
P, A	JP 2011-225659 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), entire text (Family: none)	1-15
P, X	WO 2011/126056 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraph [0060] (Family: none)	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 August, 2012 (23.08.12)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2012 (04.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L27/18(2006.01)i, C08F214/18(2006.01)i, C08F216/06(2006.01)i, C08F216/12(2006.01)i,
C08J9/42(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L29/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L27/18, C08F214/18, C08F216/06, C08F216/12, C08J9/42, C08L29/04, C08L29/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-301033 A (ジャパングアテックス株式会社) 1993. 11. 16, 全文 & US 5130024 A & EP 456939 A1	1-15
P, A	JP 2011-225659 A (旭硝子株式会社) 2011. 11. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-15
P, X	WO 2011/126056 A1 (旭硝子株式会社) 2011. 10. 13, 請求の範囲、段 落[0060] (ファミリーなし)	1-15

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

車谷 治樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 1 6 5