

(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
2020年1月9日(09.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/008820 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 71/38 (2006.01) *B01D 71/34* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) *B01D 71/40* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *C08J 9/42* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *C08L 27/16* (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) *C08L 29/04* (2006.01)

〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.);
〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K 新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/023159

(22) 国際出願日: 2019年6月11日(11.06.2019)

(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 2018-128499 2018年7月5日(05.07.2018) JP
特願 2018-128498 2018年7月5日(05.07.2018) JP

(71) 出願人: 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 櫻井 博志 (SAKURAI, Hiroshi); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 西川 聡 (NISHIKAWA, Satoshi); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 長尾 優 (NAGAO, Yu);

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

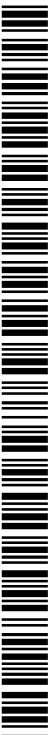
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) Title: HYDROPHILIC COMPOSITE MEMBRANE, HYDROPHILIC POROUS MEMBRANE, AND HYDROPHILIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 親水性複合膜、親水性多孔膜及び親水性樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a hydrophilic composite membrane comprising a porous substrate and at least one hydrophilic material, among a first hydrophilic material and a second hydrophilic material, present in the pores of the porous substrate. The first hydrophilic material contains a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit. The second hydrophilic material contains, in a compatible state: a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit; and a polyvinylidene fluoride-based resin. Also provided is a hydrophilic porous membrane containing, in a compatible state: a polyvinylidene fluoride-based resin; and a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit. Also provided is a hydrophilic resin composition containing, in a compatible state: a polyvinylidene fluoride-based resin; and a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit.

(57) 要約: 多孔質基材と、前記多孔質基材の空孔内に存在する、第一の親水性材料及び第二の親水性材料の少なくとも一方の親水性材料と、を備えた親水性複合膜。第一の親水性材料: ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体を含む親水性材料。第二の親水性材料: ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体とポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれている親水性材料。ポリフッ化ビニリデン系樹脂と、ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体と、が相溶した状態で含まれている親水性多孔膜。ポリフッ化ビニリデン系樹脂と、ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体と、が相溶した状態で含まれている親水性樹脂組成物。



WO 2020/008820 A1

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：親水性複合膜、親水性多孔膜及び親水性樹脂組成物
技術分野

[0001] 本発明は、親水性複合膜、親水性多孔膜及び親水性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を溶剤にて湿潤化した後、ポリビニルピロリドンと重合開始剤とを含む溶液に接触させ、ポリビニルピロリドンを架橋させる、親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法が開示されている。

[0003] 特許文献2には、多孔質フッ素樹脂シートを、水酸基を有する高分子化合物で被覆し、該高分子化合物を脂肪族ジアルデヒドと反応させ、さらにホルムアルデヒドと反応させる、親水性多孔質フッ素樹脂膜の製造方法が開示されている。

[0004] 特許文献3には、親水性化合物で有機化された有機化クレイを疎水性ポリマー中に分散してなる親水化多孔質膜が開示されている。

[0005] 特許文献4には、分解反応で親水性化学種を発生させる親水化剤の分解物と、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とを含有する親水化多孔質膜が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-302438号公報

特許文献2：特開2018-28011号公報

特許文献3：特開2004-352824号公報

特許文献4：特開2005-296846号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1～特許文献4に開示されている親水性多孔質膜は、通水性に改

善の余地がある。

[0008] 本開示の第一の実施形態は上記状況のもとになされた。

本開示の第一の実施形態は、通水性に優れる親水性複合膜を提供することを目的とし、これを解決することを課題とする。

[0009] 特許文献1又は特許文献2に開示されている親水性多孔膜は、疎水性多孔膜を親水性成分で被覆した多孔膜であり、当該膜から親水性成分が脱離する懸念がある。特許文献3に開示されている親水性多孔膜は、当該膜から有機化クレイが脱離したり、有機化クレイから親水性化合物が脱離したりする懸念がある。特許文献4に開示されている親水性多孔膜は、当該膜に分散して含まれている親水化剤の分解物が、当該膜から脱離する懸念がある。

[0010] 本開示の第二の実施形態は上記状況のもとになされた。

本開示の第二の実施形態は、親水性成分の脱離が発生しにくい親水性多孔膜を提供することを目的とし、これを解決することを課題とする。

また、本開示の第二の実施形態は、親水性成分の脱離が発生しにくい親水性樹脂組成物を提供することを目的とし、これを解決することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 前記課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

[0012] [1] 多孔質基材と、前記多孔質基材の空孔内に存在する、下記の第一の親水性材料及び第二の親水性材料の少なくとも一方の親水性材料と、を備えた親水性複合膜。

第一の親水性材料：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体を含む親水性材料。

第二の親水性材料：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体とポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれている親水性材料。

[2] 前記多孔質基材の平均孔径が1 nm～4000 nmである、[1]に記載の親水性複合膜。

[3] 前記多孔質基材は、片面又は両面において、水の接触角が85度～130度である、[1]又は[2]に記載の親水性複合膜。

[4] 前記水不溶性共重合体における前記ビニルアルコール単位の質量割合が40質量%～90質量%である、[1]～[3]のいずれか1項に記載の親水性複合膜。

[5] 前記アクリル系モノマー単位がメタクリル酸エステル単位及びアクリル酸エステル単位からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[1]～[4]のいずれか1項に記載の親水性複合膜。

[6] 前記第二の親水性材料に含まれる前記水不溶性共重合体と前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂との質量比（前記水不溶性共重合体：前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂）が5：95～60：40である、[1]～[5]のいずれか1項に記載の親水性複合膜。

[7] 前記多孔質基材の片面又は両面に設けられた親水性被覆層をさらに備え、前記親水性被覆層が下記の第一の親水性被覆層及び第二の親水性被覆層の少なくとも一方である、[1]～[6]のいずれか1項に記載の親水性複合膜。

第一の親水性被覆層：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体を含む親水性被覆層。

第二の親水性被覆層：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体とポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれている親水性被覆層。

[8] 前記第一の親水性被覆層又は前記第二の親水性被覆層が多孔質層である、[7]に記載の親水性複合膜。

[9] 前記多孔質基材がポリオレフィン微多孔膜である、[1]～[8]のいずれか1項に記載の親水性複合膜。

[0013] [10] ポリフッ化ビニリデン系樹脂と、ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体と、が相溶した状態で含まれている親水性多孔膜。

[11] 前記水不溶性共重合体における前記ビニルアルコール単位の質量割合が40質量%~90質量%である、[10]に記載の親水性多孔膜。

[12] 前記アクリル系モノマー単位がメタクリル酸エステル単位及びアクリル酸エステル単位からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[10]又は[11]に記載の親水性多孔膜。

[13] 前記親水性多孔膜に含まれる前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記水不溶性共重合体との質量比（前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂：前記水不溶性共重合体）が40：60~95：5である、[10]~[12]のいずれか1項に記載の親水性多孔膜。

[14] ポリフッ化ビニリデン系樹脂と、ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体と、が相溶した状態で含まれている親水性樹脂組成物。

[15] 前記水不溶性共重合体における前記ビニルアルコール単位の質量割合が40質量%~90質量%である、[14]に記載の親水性樹脂組成物。

[16] 前記アクリル系モノマー単位がメタクリル酸エステル単位及びアクリル酸エステル単位からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[14]又は[15]に記載の親水性樹脂組成物。

[17] 前記親水性樹脂組成物に含まれる前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記水不溶性共重合体との質量比（前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂：前記水不溶性共重合体）が40：60~95：5である、[14]~[16]のいずれか1項に記載の親水性樹脂組成物。

発明の効果

[0014] 本開示の第一の実施形態によれば、通水性に優れる親水性複合膜が提供される。

[0015] 本開示の第二の実施形態によれば、親水性成分の脱離が発生しにくい親水性多孔膜が提供される。

また、本開示の第二の実施形態によれば、親水性成分の脱離が発生しにく

い親水性樹脂組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本開示の実施形態について説明する。これらの説明及び実施例は実施形態を例示するものであり、実施形態の範囲を制限するものではない。

[0017] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0018] 本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0019] 本開示において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0020] 本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。本開示において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。

[0021] 本開示において「(メタ)アクリル」はアクリル及びメタクリルの少なくとも一方を意味し、「(メタ)アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの少なくとも一方を意味する。

[0022] 本開示において「単量体単位」とは、重合体の構成要素であって、単量体が重合してなる構成要素を意味する。

[0023] <第一の実施形態：親水性複合膜>

本開示の親水性複合膜は、多孔質基材と、前記多孔質基材の空孔内に存在する、下記の第一の親水性材料及び第二の親水性材料の少なくとも一方の親水性材料と、を備える。

[0024] 第一の親水性材料：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を

有する水不溶性共重合体を含む親水性材料。

第二の親水性材料：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体とポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれている親水性材料。

[0025] 本開示において、ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体を、水不溶性共重合体VAという。

[0026] 水不溶性共重合体VAは、ビニルアルコール単位が有する水酸基によって親水性を示す。第一の親水性材料及び第二の親水性材料は、親水性である水不溶性共重合体VAを含むことによって親水性を示す。水不溶性共重合体VAは水不溶性であることによって、第一の親水性材料及び第二の親水性材料から水系媒体に溶出しにくい。

[0027] 本開示の親水性複合膜は、親水性である第一の親水性材料及び第二の親水性材料の少なくとも一方が多孔質基材の空孔内に存在することによって優れた親水性を示し、通水性に優れる。

[0028] 本開示の親水性複合膜は、片面又は両面において、下記の測定条件によって測定する水の接触角が60度以下であることが好ましく、前記水の接触角が小さいほど好ましい。本開示の親水性複合膜は、片面又は両面において、下記の測定条件によって水の接触角を測定しようとしたとき、水滴が複合膜内部に浸透して測定できない状態となるほどの親水性であることがより好ましい。

ここで水の接触角は、次の測定方法によって測定される値である。複合膜を温度25℃／相対湿度60％の環境に24時間以上放置して調湿した後、同じ温度及び湿度の環境下にて、複合膜の表面に注射器で1μLのイオン交換水の水滴を落とし、全自動接触角計（協和界面科学社、型番Drop Master DM500）を用いてθ／2法により30秒後の接触角を測定する。

[0029] 以下、第一の親水性材料と第二の親水性材料とに共通する事項については、親水性材料と総称して説明する。

[0030] 本開示の親水性複合膜の形態としては、例えば、多孔質基材の空孔の壁面の一部若しくは全部を親水性材料が被覆している形態、多孔質基材の空孔の一部若しくは全部を親水性材料が充填している形態、多孔質基材の空孔の壁面の一部を親水性材料が被覆し空孔の一部を親水性材料が充填している形態が挙げられる。

[0031] 本開示の親水性複合膜において、多孔質基材の空孔を親水性材料が充填している場合、当該親水性材料は、多孔質構造を形成していることが好ましい。ここで多孔質構造とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結されており、一方の側から他方の側へと気体あるいは液体が通過可能となっている構造を意味する。

[0032] 本開示の親水性複合膜は、例えば、水系媒体に分散又は溶解している物質の分離、精製、濃縮、分画等の目的に使用される。

本開示の親水性複合膜の用途としては、例えば、浄水、除菌、海水淡水化、人工透析、医薬品製造、食品製造、タンパク質の分離等が挙げられる。

[0033] 本開示の親水性複合膜の膜厚、孔径及び空孔率は、特に制限されるものではなく、用途、構造又は種別に応じて選択してよい。

[0034] 本開示の親水性複合膜の表面には、各種の表面処理を施してもよい。表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

[0035] [多孔質基材]

本開示において多孔質基材とは、内部に空孔ないし空隙を有する基材を意味する。このような基材としては、微多孔膜；繊維状物からなる、不織布、紙等の多孔性シート；などが挙げられる。多孔質基材としては、親水性複合膜の薄膜化及び強度の観点から、微多孔膜が好ましい。微多孔膜とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった膜を意味する。

[0036] 多孔質基材の材料は、有機材料又は無機材料のいずれでもよい。

[0037] 多孔質基材は、親水性又は疎水性のいずれでもよい。本開示の親水性複合

膜は、多孔質基材が疎水性であっても、親水性材料が多孔質基材の空孔内に存在することによって親水性を示し、通水性に優れる。

[0038] 多孔質基材の一つの実施形態として、平均孔径が1 nm～4000 nmである多孔質基材が挙げられる。平均孔径が4000 nm以下である多孔質基材は通水性を示しにくい、本開示の親水性複合膜は多孔質基材の空孔内に親水性材料が存在するので、多孔質基材の平均孔径が4000 nm以下であっても通水性を発現しやすい。

一方で、多孔質基材の空孔内に親水性材料を配置することの容易さの観点から、多孔質基材の平均孔径は1 nm以上が好ましく、10 nm以上がより好ましい。

[0039] 多孔質基材の平均孔径は、空孔内に第一の親水性材料及び第二の親水性材料のいずれも有しない多孔質基材を試料にし、パームポロメーターを用いて、ASTM E1294-89の測定方法にて求められる値である。

[0040] 多孔質基材の一つの実施形態として、片面又は両面において、水の接触角が85度～130度である多孔質基材が挙げられる。上記多孔質基材は水に濡れにくく通水性を示しにくい、本開示の親水性複合膜は多孔質基材の空孔内に親水性材料が存在するので、上記多孔質基材であっても通水性を発現しやすい。

[0041] 多孔質基材の表面における水の接触角は、空孔内に第一の親水性材料及び第二の親水性材料のいずれも有しない多孔質基材を試料にして、次の測定方法によって測定される物性である。

多孔質基材を温度25℃／相対湿度60％の環境に24時間以上放置して調湿した後、同じ温度及び湿度の環境下にて、多孔質基材の表面に注射器で1 μLのイオン交換水の水滴を落とし、全自動接触角計（協和界面科学社、型番Drop Master DM500）を用いてθ／2法により30秒後の接触角を測定する。

[0042] 多孔質基材の厚さは、特に制限されるものではないが、多孔質基材の空孔内に親水性材料を配置することの容易さの観点から、1 μm～100 μmが

好ましい。

[0043] 多孔質基材の一つの実施形態として、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを含む微多孔膜（本開示においてポリオレフィン微多孔膜という。）が挙げられる。

[0044] ポリオレフィン微多孔膜は、高温に曝されたときに容易に破膜しない耐熱性を備える観点から、ポリプロピレンを含む微多孔膜が好ましい。

[0045] ポリオレフィン微多孔膜の形態例として、2層以上の積層構造を備え、少なくとも1層はポリエチレンを含有し、少なくとも1層はポリプロピレンを含有するポリオレフィン微多孔膜が挙げられる。

[0046] ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリオレフィンとしては、重量平均分子量（Mw）が10万～500万のポリオレフィンが好ましい。ポリオレフィンのMwが10万以上であると、微多孔膜に十分な力学特性を付与できる。ポリオレフィンのMwが500万以下であると、微多孔膜の成形がしやすい。

[0047] 多孔質基材の一つの実施形態として、繊維状物からなる多孔性シートが挙げられる。繊維状物からなる多孔性シートとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；全芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド等の耐熱樹脂；セルロース；などの繊維状物からなる、不織布、紙等の多孔性シートが挙げられる。

[0048] 多孔質基材の表面には、多孔質基材の空孔内に親水性材料を配置するための塗工液の濡れ性を向上させる目的で、各種の表面処理を施してもよい。表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

[0049] [親水性材料]

第一の親水性材料は、ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体を含む親水性材料である。本開示において、第一

の親水性材料には、第二の親水性材料を含めない。

[0050] 第一の親水性材料は、水不溶性共重合体VAを含むことによって親水性を示す。

[0051] 第二の親水性材料は、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれている親水性材料である。

[0052] 第二の親水性材料は、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれていることによって、第二の親水性材料の全体にわたって均一性高く親水性を示す。

[0053] 第二の親水性材料は、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれていることによって、親水性成分である水不溶性共重合体VAが第二の親水性材料から脱離しにくい。

[0054] 第二の親水性材料は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有することによって、耐熱性、溶剤不溶性、耐薬品性、機械的強度に優れる。したがって、多孔質基材の空孔内に第二の親水性材料を有する形態の本開示の親水性複合膜は、耐熱性、溶剤不溶性、耐薬品性、機械的強度に優れる。

[0055] 本開示において、多孔質基材の空孔内に存在する材料に含まれる複数種の樹脂が相溶した状態とは、多孔質基材の空孔内に存在する材料を、透過型電子顕微鏡を用いて分解能0.2nm且つ倍率30000倍にて観察したとき、樹脂相の不連続が認められない状態を意味する。

[0056] [水不溶性共重合体VA]

第一の親水性材料及び第二の親水性材料は、水不溶性共重合体VAを含有する。水不溶性共重合体VAは、少なくともビニルアルコール単位とアクリル系モノマー単位とを有し、水不溶性である。

[0057] 本開示において、ビニルアルコール単位とアクリル系モノマー単位とを有する共重合体について水不溶性とは、溶解度が3g/100g水以下であることを意味する。溶解度は、1気圧において20℃の水100gに溶ける質量を意味する。

[0058] 水不溶性共重合体VAとしては、例えば、酢酸ビニルとアクリル系モノマ

ーとの共重合体をケン化した共重合体、部分ケン化ポリビニルアルコールにアクリル系モノマーを重合した共重合体などが挙げられる。

[0059] 水不溶性共重合体VAが、部分ケン化ポリビニルアルコールにアクリル系モノマーを重合した共重合体である場合、前記部分ケン化ポリビニルアルコールの重合度は、特に制限されるものではないが、300～800が好ましい。

[0060] 水不溶性共重合体VAが、部分ケン化ポリビニルアルコールにアクリル系モノマーを重合した共重合体である場合、前記部分ケン化ポリビニルアルコールのケン化度は、特に制限されるものではないが、55モル%～90モル%が好ましい。前記部分ケン化ポリビニルアルコールのケン化度が55モル%以上であると、水不溶性共重合体VAの親水性がより高い。この観点からは、前記部分ケン化ポリビニルアルコールのケン化度は、60モル%以上がより好ましく、65モル%以上が更に好ましい。一方、前記部分ケン化ポリビニルアルコールのケン化度が90モル%以下であると、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に対する水不溶性共重合体VAの相溶性がより高く、また、水不溶性共重合体VAの水不溶性がより高い。この観点からは、前記部分ケン化ポリビニルアルコールのケン化度は、85モル%以下がより好ましく、80モル%以下が更に好ましい。

[0061] 水不溶性共重合体VAにおけるビニルアルコール単位の質量割合は、40質量%～90質量%であることが好ましい。ビニルアルコール単位の質量割合が40質量%以上であると、水不溶性共重合体VAの親水性がより高い。この観点からは、ビニルアルコール単位の質量割合は、45質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましい。一方、ビニルアルコール単位の質量割合が90質量%以下であると、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に対する水不溶性共重合体VAの相溶性がより高く、また、水不溶性共重合体VAの水不溶性がより高い。この観点からは、ビニルアルコール単位の質量割合は、85質量%以下がより好ましく、80質量%以下が更に好ましい。

[0062] アクリル系モノマー単位を構成するアクリル系モノマーとしては、(メタ

) アクリル酸、(メタ)アクリル酸塩、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のアクリル系モノマーが挙げられる。

[0063] (メタ)アクリル酸塩としては、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム、(メタ)アクリル酸マグネシウム、(メタ)アクリル酸亜鉛等が挙げられる。

[0064] (メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0065] 水不溶性共重合体VAは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂との相溶性がより高く、また、水不溶性がより高い観点から、アクリル系モノマー単位として、メタアクリル酸エステル単位及びアクリル酸エステル単位からなる群から選ばれる少なくとも1種を有することが好ましく、メタアクリル酸エステル単位を有することがより好ましい。(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステル(アルキル基の炭素数1~4)が好ましく、メタアクリル酸メチル又はアクリル酸メチルがより好ましく、メタアクリル酸メチルが更に好ましい。

[0066] 水不溶性共重合体VAにおけるアクリル系モノマー単位の質量割合は、10質量%~60質量%であることが好ましい。アクリル系モノマー単位の質量割合が10質量%以上であると、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に対する水不溶性共重合体VAの相溶性がより高く、また、水不溶性共重合体VAの水不溶性がより高い。この観点からは、アクリル系モノマー単位の質量割合は

、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上が更に好ましい。一方、アクリル系モノマー単位の質量割合が60質量%以下であると、水不溶性共重合体VAの親水性がより高い。この観点からは、アクリル系モノマー単位の質量割合は、55質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましく、45質量%以下が更に好ましい。

[0067] 上記の理由により、水不溶性共重合体VAにおけるメタクリル酸メチル単位とアクリル酸メチル単位とを合わせた質量割合は、10質量%～60質量%が好ましく、15質量%～55質量%がより好ましく、20質量%～50質量%が更に好ましく、20質量%～45質量%が更に好ましい。

[0068] 水不溶性共重合体VAの好ましい形態の一例として、ビニルアルコール単位と、メタクリル酸エステル単位及びアクリル酸エステル単位からなる群から選ばれる少なくとも1種と、メタクリル酸単位及びアクリル酸単位からなる群から選ばれる少なくとも1種とを有する形態が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステル(アルキル基の炭素数1～4)が好ましく、メタクリル酸メチル又はアクリル酸メチルがより好ましく、メタクリル酸メチルが更に好ましい。本形態の水不溶性共重合体VAにおける(メタ)アクリル酸エステル単位の合計の質量割合は、10質量%～50質量%が好ましく、15質量%～45質量%がより好ましく、20質量%～40質量%が更に好ましい。本形態の水不溶性共重合体VAにおける(メタ)アクリル酸単位の合計の質量割合は、5質量%～30質量%であることが好ましく、5質量%～25質量%であることがより好ましい。

[0069] 水不溶性共重合体VAは、ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位以外のその他のモノマー単位を有していてもよい。その他のモノマー単位としては、水不溶性共重合体VAの親水性と水不溶性のバランスをとる観点から、スチレン系モノマー単位が好ましい。

[0070] スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、メタクロロスチレン、パラクロロスチレン、パラフルオロスチレン、パラメトキシスチレン、メタ

tert-ブトキシスチレン、パラtert-ブトキシスチレン、バロビニル安息香酸、パラメチル- α -メチルスチレン等が挙げられる。スチレン系モノマーとしては、スチレン、パラメトキシスチレン、パラメチル- α -メチルスチレンが好ましく、スチレンが特に好ましい。

[0071] 水不溶性共重合体VAがスチレン系モノマー単位を有する場合、水不溶性共重合体VAにおけるスチレン系モノマーの質量割合は、1質量%~15質量%が好ましく、5質量%~10質量%がより好ましい。

[0072] 水不溶性共重合体VAにおけるビニルアルコール単位とアクリル系モノマー単位とを合わせた質量割合は、85質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましい。

[0073] 親水性材料に含まれる水不溶性共重合体VAは、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0074] 水不溶性共重合体VAの重量平均分子量(Mw)は、特に制限されるものではないが、5万~1500万が好ましい。

[0075] 第二の親水性材料においては、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂との合計量に対する水不溶性共重合体VAの含有量が5質量%~60質量%であることが好ましい。水不溶性共重合体VAの含有量が60質量%以下であると、第二の親水性材料を多孔質基材の空孔内に配置する際に第二の親水性材料を多孔化しやすい。本観点からは、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂との合計量に対する水不溶性共重合体VAの含有量は、55質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることが更に好ましく、45質量%以下であることが更に好ましい。

一方、第二の親水性材料の親水性を向上させる観点からは、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂との合計量に対する水不溶性共重合体VAの含有量が5質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることが更に好ましい。

[0076] [ポリフッ化ビニリデン系樹脂]

第二の親水性材料は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する。ポリフッ

化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンの単独重合体（即ちポリフッ化ビニリデン）；フッ化ビニリデンと他のモノマーとの共重合体（ポリフッ化ビニリデン共重合体）；これらの混合物；が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリクロロエチレン等が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。

[0077] ポリフッ化ビニリデン共重合体におけるフッ化ビニリデン（VDF）単位の質量割合は、特に制限されるものではないが、50質量%～98質量%が好ましい。

[0078] ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、（メタ）アクリル酸エステル（特にメタクリル酸エステル）及びポリビニルアルコールと優れた相溶性を示すことが知られている。ポリフッ化ビニリデン系樹脂としては、水不溶性共重合体VAとの高い相溶性を担保するために、フッ化ビニリデンの単独重合体（即ちポリフッ化ビニリデン）が好ましい。

[0079] 第二の親水性材料に含まれるポリフッ化ビニリデン系樹脂は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0080] ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量（Mw）は、特に制限されるものではないが、5万～500万が好ましい。

[0081] 本開示においてポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミアクションクロマトグラフィー（GPC）により測定する。GPCによる分子量測定は、日本分光社製のGPC装置であるGPC-900を用い、カラムに東ソー社製TSK gel SUPER AWM-Hを2本用い、溶媒にN,N-ジメチルホルムアミドを使用し、温度40℃、流量10mL/分の条件で測定し、ポリスチレン換算の分子量を求める。

[0082] 第二の親水性材料においては、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂との合計量に対するポリフッ化ビニリデン系樹脂の含有量が40質量%～95質量%であることが好ましい。ポリフッ化ビニリデン系樹脂の

含有量が40質量%以上であると、第二の親水性材料を多孔質基材の空孔内に配置する際に第二の親水性材料を多孔化しやすい。本観点からは、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂との合計量に対するポリフッ化ビニリデン系樹脂の含有量は、45質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましく、55質量%以上であることが更に好ましい。

一方、第二の親水性材料の親水性を向上させる観点からは、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂との合計量に対するポリフッ化ビニリデン系樹脂の含有量が95質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることが更に好ましい。

[0083] 親水性材料は、水不溶性共重合体VA及びポリフッ化ビニリデン系樹脂以外のその他の樹脂、界面活性剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤、着色剤などを含んでいてもよい。その他の樹脂としては、ポリアミド類、ポリイミド類、フッ素系ゴム、セルロース類、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル等が挙げられる。

[0084] [親水性被覆層]

本開示の親水性複合膜は、多孔質基材の片面又は両面に、下記の第一の親水性被覆層及び第二の親水性被覆層の少なくとも一方をさらに備える形態であってもよい。

[0085] 第一の親水性被覆層：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体を含む親水性被覆層。

第二の親水性被覆層：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体とポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれている親水性被覆層。

[0086] 本開示において、第一の親水性被覆層には、第二の親水性被覆層を含めない。

[0087] 本開示の親水性複合膜が第一の親水性被覆層を有する場合、第一の親水性

被覆層は、多孔質基材の片面又は両面において、親水性複合膜の最外層であることが好ましい。

本開示の親水性複合膜が第二の親水性被覆層を有する場合、第二の親水性被覆層は、多孔質基材の片面又は両面において、親水性複合膜の最外層であることが好ましい。

[0088] 本開示の親水性複合膜は、多孔質基材の片面又は両面に、第一の親水性被覆層及び第二の親水性被覆層の少なくとも一方を備えることによって水系媒体の濡れ性に優れ、したがって通水性により優れる。

[0089] 第一の親水性被覆層及び第二の親水性被覆層は、親水性である水不溶性共重合体VAを含むことによって親水性を示す。水不溶性共重合体VAは水不溶性であることによって、第一の親水性被覆層及び第二の親水性被覆層から水系媒体に溶出しにくい。

[0090] 第二の親水性被覆層は、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれていることによって、第二の親水性被覆層の全体にわたって均一性高く親水性を示す。

[0091] 第二の親水性被覆層は、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれていることによって、親水性成分である水不溶性共重合体VAが第二の親水性被覆層から脱離しにくい。

[0092] 第二の親水性被覆層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有することによって、耐熱性、溶剤不溶性、耐薬品性、機械的強度に優れる。したがって、多孔質基材上に第二の親水性被覆層を有する形態の本開示の親水性複合膜は、耐熱性、溶剤不溶性、耐薬品性、機械的強度に優れる。

[0093] 本開示において、親水性被覆層に含まれる複数種の樹脂が相溶した状態とは、親水性被覆層を、透過型電子顕微鏡を用いて分解能0.2nm且つ倍率30000倍にて観察したとき、樹脂相の不連続が認められない状態を意味する。

[0094] 以下、第一の親水性被覆層と第二の親水性被覆層とに共通する事項については、親水性被覆層と総称して説明する。

- [0095] 本開示の親水性複合膜において親水性被覆層は、通水性により優れる観点から、多孔質層であることが好ましい。ここで多孔質層とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結されており、一方の側から他方の側へと気体あるいは液体が通過可能となっている層を意味する。
- [0096] 親水性被覆層の厚さは、特に制限されるものではないが、片面 $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ が好ましい。
- [0097] 単位面積当たりの親水性被覆層の質量は、特に制限されるものではないが、片面 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ ～ $10\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。
- [0098] 親水性被覆層が多孔質層である場合、親水性被覆層の空孔率は、特に制限されるものではないが、通水性の観点から30%以上が好ましく、機械的強度の観点から80%以下が好ましい。
- [0099] 親水性被覆層が多孔質層である場合、親水性被覆層の平均孔径は、特に制限されるものではないが、 10nm ～ 800nm が好ましい。親水性被覆層の平均孔径は、パームポロメーターを用いて、ASTM E1294-89の測定方法にて求められる値である。
- [0100] 親水性被覆層に含まれる水不溶性共重合体VAの具体的な形態及び好ましい形態は、先述の親水性材料について述べた形態と同様である。
- 第二の親水性被覆層に含まれるポリフッ化ビニリデン系樹脂の具体的な形態及び好ましい形態は、先述の第二の親水性材料について述べた形態と同様である。
- 第二の親水性被覆層に含まれる水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂との組合せ及び混合割合の具体的な形態及び好ましい形態は、先述の第二の親水性材料について述べた形態と同様である。
- [0101] 親水性被覆層は、水不溶性共重合体VA及びポリフッ化ビニリデン系樹脂以外のその他の樹脂、フィラー、界面活性剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤、着色剤などを含んでもよい。その他の樹脂としては、ポリアミド類、ポリイミド類、フッ素系ゴム、セルロース類、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル等が挙げられる。フィラーとしては、金属

水酸化物、金属酸化物、炭酸塩、硫酸塩、粘土鉱物等の無機フィラー；架橋高分子からなる粒子、耐熱性高分子からなる粒子等の有機フィラー；が挙げられる。

[0102] 親水性被覆層の表面には、各種の表面処理を施してもよい。表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

[0103] <第一の実施形態：親水性複合膜の製造方法>

本開示の親水性複合膜の製造方法は、特に制限されない。一般的な製造方法としては、親水性材料を多孔質基材の空孔内に湿式塗工法又は乾式塗工法で配置する製造方法が挙げられる。本開示において、湿式塗工法とは、塗工層を凝固液中で固化させる方法であり、乾式塗工法とは、塗工層を乾燥させて固化させる方法である。以下に、第二の親水性材料及び第二の親水性被覆層を備えた親水性複合膜を例にして、湿式塗工法の実施形態例を説明する。

[0104] 湿式塗工法は、水不溶性共重合体VA及びポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する塗工液を多孔質基材上に塗工し、凝固液に浸漬して塗工層を固化させ、凝固液から引き揚げ水洗及び乾燥を行う方法である。

[0105] 塗工層形成用の塗工液は、水不溶性共重合体VA及びポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶解させて作製する。塗工液には、必要に応じて、水不溶性共重合体VA及びポリフッ化ビニリデン系樹脂以外のその他の成分を溶解又は分散させる。

[0106] 塗工液の調製に用いる溶媒は、水不溶性共重合体VA及びポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶解する溶媒（以下、「良溶媒」ともいう。）を含むことが好ましい。良溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の極性アミド溶媒が挙げられる。

[0107] 塗工液の調製に用いる溶媒は、親水性材料又は親水性被覆層を多孔化する観点から、樹脂成分の貧溶媒を含むことが好ましい。したがって、塗工液の調製に用いる溶媒は、樹脂成分の良溶媒と貧溶媒との混合溶媒であることが

好ましい。貧溶媒は、塗工に適切な粘度が確保できる範囲の量で良溶媒と混合することが好ましい。貧溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられる。

[0108] 塗工液の調製に用いる溶媒としては、親水性材料又は親水性被覆層を多孔化する観点から、樹脂成分の良溶媒と貧溶媒との混合溶媒であって、良溶媒を60質量%以上含み、貧溶媒を40質量%以下含む混合溶媒が好ましい。さらに、良溶媒と貧溶媒の混合比を、多孔質基材の空孔内へ塗工液を浸み込みやすくする観点から調整することが好ましい。塗工液には界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤を添加することにより塗工液の表面張力が低下し、多孔質基材の空孔内へ塗工液が浸み込みやすくなる。

[0109] 塗工液の樹脂濃度は、親水性材料又は親水性被覆層を多孔化する観点から、1質量%~15質量%が好ましく、2質量%~13質量%がより好ましく、3質量%~10質量%が更に好ましい。

[0110] 塗工液は、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した一相系の液体であることが好ましい。一相系の塗工液を用いて塗工層を形成し、この塗工層を固化させることにより、水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態の親水性材料及び親水性被覆層が形成される。

[0111] 多孔質基材への塗工液の塗工手段としては、マイヤーバー、ダイコーター、リバースロールコーター、ロールコーター、グラビアコーター等が挙げられる。多孔質基材の空孔内へ塗工液を含浸させるために、例えば、塗工液の塗工量を多めにする、多孔質基材への上記塗工手段の接触圧を強めにする等を行ってもよい。多孔質基材の空孔内への塗工液の塗工は、多孔質基材を塗工液に浸漬することによって実施してもよい。

[0112] 塗工層の固化は、塗工層を形成した多孔質基材を凝固液に浸漬し、塗工層において樹脂成分を固化させることで行われる。これにより、多孔質基材と親水性材料と親水性被覆層とからなる複合膜を得る。

- [0113] 凝固液としては、例えば、水；塗工液の調製に用いた良溶媒及び貧溶媒と水との混合液；が挙げられる。良溶媒と貧溶媒の混合比は、塗工液の調製に用いた混合溶媒の混合比に合わせるのが生産上好ましい。凝固液中の水の含有量は40質量%～90質量%であることが、親水性材料又は親水性被覆層を多孔化する観点から好ましい。凝固液の温度は、特に制限されないが、20℃～50℃が好ましい。
- [0114] 凝固液中で塗工層を固化させた後、複合膜を凝固液から引き揚げ、水洗する。水洗することによって、複合膜から凝固液を除去する。さらに、乾燥することによって、複合膜から水を除去する。水洗は、例えば、複合膜を水浴中で搬送することによって行う。乾燥は、例えば、複合膜を高温環境中で搬送すること、複合膜に風をあてること、複合膜をヒートロールに接触させること等によって行う。乾燥温度は40℃～120℃が好ましく、55～105℃がより好ましい。
- [0115] 第一の親水性材料及び第一の親水性被覆層を備えた親水性複合膜は、上述の湿式塗工法において、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有しない塗工液を用いることで製造可能である。
- [0116] 多孔質基材上に親水性被覆層を有しない形態の親水性複合膜は、多孔質基材への塗工液の塗工量を少なめに調製すること、又は、塗工後に多孔質基材表面に付着している塗工液を除去することにより製造可能である。
- [0117] 本開示の親水性複合膜は、乾式塗工法でも製造し得る。乾式塗工法は、塗工液を多孔質基材に塗工し、塗工層を乾燥させて溶媒を揮発除去することにより、塗工層を固化する方法である。ただし、乾式塗工法は湿式塗工法と比べて乾燥後の塗工層が緻密になりやすいので、良好な多孔質構造を得られる点で湿式塗工法の方が好ましい。
- [0118] <第二の実施形態：親水性多孔膜>
- 本開示の親水性多孔膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と、ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体（水不溶性共重合体VA）と、が相溶した状態で含まれている親水性多孔膜である。

[0119] 本開示において、多孔膜に含まれる複数種の樹脂が相溶した状態とは、多孔膜を、透過型電子顕微鏡を用いて分解能0.2nm且つ倍率30000倍にて観察したとき、樹脂相の不連続が認められない状態を意味する。

[0120] 水不溶性共重合体VAは、ビニルアルコール単位が有する水酸基によって親水性を示す。本開示の親水性多孔膜は、親水性である水不溶性共重合体VAを含むことによって親水性を示す。本開示の親水性多孔膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとが相溶した状態で含まれていることによって、親水性多孔膜が全体にわたって均一性高く親水性を示す。

[0121] 本開示の親水性多孔膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとが相溶した状態で含まれていることによって、親水性成分である水不溶性共重合体VAの脱離が発生しにくい。また、本開示の親水性多孔膜は、水不溶性共重合体VAが水不溶性であることによって親水性成分が水系媒体に溶出しにくい。

[0122] 本開示の親水性多孔膜は、片面又は両面において、下記の測定条件によって測定する水の接触角が60度以下であることが好ましく、前記水の接触角が小さいほど好ましい。本開示の親水性多孔膜は、片面又は両面において、下記の測定条件によって水の接触角を測定しようとしたとき、水滴が多孔膜内部に浸透して測定できない状態となるほどの親水性であることがより好ましい。水の接触角の測定方法は、第一の実施形態において先述したとおりである。

[0123] 本開示の親水性多孔膜は、内部に空孔ないし空隙を有する。

本開示の親水性多孔膜の一つの実施形態として、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとが相溶した状態で含まれている微多孔膜が挙げられる。微多孔膜とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった膜を意味する。

本開示の親水性多孔膜の別の実施形態として、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとが相溶した状態で含まれている繊維状物からな

る織布又は不織布が挙げられる。

[0124] 本開示の親水性多孔膜は、例えば、水系媒体に分散又は溶解している物質の分離、精製、濃縮、分画等の目的に使用される。

本開示の親水性多孔膜の構造としては、中空糸膜（中空糸型、浸漬型、カートリッジ型）、管状膜（チューブラ型、モノリス型、浸漬型）、平膜（平膜セル、スパイラル型、ブリーツ型、プレート型）等が挙げられる。

本開示の親水性多孔膜の、孔径の大きさによる種別としては、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜等が挙げられる。

本開示の親水性多孔膜の用途としては、例えば、浄水、除菌、海水淡水化、人工透析、医薬品製造、食品製造、タンパク質の分離等が挙げられる。

[0125] 本開示の親水性多孔膜の膜厚、孔径及び空孔率は、特に制限されるものではなく、用途、構造又は種別に応じて選択してよい。

[0126] 本開示の親水性多孔膜の一つの実施形態として、膜厚が $5\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$ である親水性多孔膜が挙げられる。

[0127] 本開示の親水性多孔膜の一つの実施形態として、平均孔径が $1\ \text{nm}$ ～ $900\ \text{nm}$ である親水性多孔膜が挙げられる。

[0128] 本開示の親水性多孔膜の一つの実施形態として、空孔率が 4% ～ 70% である親水性多孔膜が挙げられる。

[0129] 本開示の親水性多孔膜の表面には、各種の表面処理を施してもよい。表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

[0130] 以下に、本開示の親水性多孔膜に含まれる成分を説明する。

[0131] [ポリフッ化ビニリデン系樹脂]

本開示の親水性多孔膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する。本開示の親水性多孔膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有することによって、耐熱性、溶剤不溶性、耐薬品性、機械的強度に優れる。

[0132] ポリフッ化ビニリデン系樹脂のモノマー単位、組成、具体例及び好ましい形態は、第一の実施形態において先述したとおりである。

[0133] 本開示の親水性多孔膜に含まれるポリフッ化ビニリデン系樹脂は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0134] ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、特に制限されるものではないが、5万~500万が好ましく、製膜性の観点から50万~300万がより好ましい。ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量の測定方法は、第一の実施形態において先述したとおりである。

[0135] 本開示の親水性多孔膜においては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとの合計量に対するポリフッ化ビニリデン系樹脂の含有量が40質量%~95質量%であることが好ましい。ポリフッ化ビニリデン系樹脂の含有量が40質量%以上であると、成膜する際に膜を多孔化しやすい。本観点からは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとの合計量に対するポリフッ化ビニリデン系樹脂の含有量は、45質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましく、55質量%以上であることが更に好ましい。

一方、本開示の親水性多孔膜の親水性を向上させる観点からは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとの合計量に対するポリフッ化ビニリデン系樹脂の含有量が95質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることが更に好ましい。

[0136] [水不溶性共重合体VA]

水不溶性共重合体VAは、少なくともビニルアルコール単位とアクリル系モノマー単位とを有し、水不溶性である。

[0137] 水不溶性共重合体VAのモノマー単位、組成、具体例及び好ましい形態は、第一の実施形態において先述したとおりである。

[0138] 本開示の親水性多孔膜に含まれる水不溶性共重合体VAは、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0139] 水不溶性共重合体VAの重量平均分子量 (Mw) は、特に制限されるものではないが、5万~1500万が好ましい。

[0140] 本開示の親水性多孔膜においては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとの合計量に対する水不溶性共重合体VAの含有量が5質量%~60質量%であることが好ましい。水不溶性共重合体VAの含有量が60質量%以下であると、成膜する際に膜を多孔化しやすい。本観点からは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとの合計量に対する水不溶性共重合体VAの含有量は、55質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることが更に好ましく、45質量%以下であることが更に好ましい。

一方、本開示の親水性多孔膜の親水性を向上させる観点からは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとの合計量に対する水不溶性共重合体VAの含有量が5質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることが更に好ましい。

[0141] [その他の成分]

本開示の親水性多孔膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとの相溶性を妨げない範囲で、その他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂及び水不溶性共重合体VA以外のその他の樹脂、フィラー等が挙げられる。

[0142] その他の樹脂としては、ポリアミド類、ポリイミド類、フッ素系ゴム、セルロース類、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル等が挙げられる。

[0143] フィラーとしては、金属水酸化物、金属酸化物、炭酸塩、硫酸塩、粘土鉱物等の無機フィラー；架橋高分子からなる粒子、耐熱性高分子からなる粒子等の有機フィラー；が挙げられる。

[0144] 本開示の親水性多孔膜は、界面活性剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤、着色剤などの添加剤を含んでもよい。

[0145] 本開示の親水性多孔膜を備える複合体の一例として、基材と、前記基材上に配置された本開示の親水性多孔膜と、を備える複合膜が挙げられる。

[0146] 基材としては、例えば、多孔質基材、剥離シートが挙げられる。

多孔質基材は、例えば、親水性多孔膜の強度を補強する目的で、親水性多孔膜と積層される。多孔質基材としては、樹脂からなる微多孔膜；不織布、紙等の多孔性シート；などが挙げられる。

剥離シートは、例えば、親水性多孔膜を製造する際の基材として用いられ、親水性多孔膜を使用する際に親水性多孔膜と分離されるシートである。

[0147] <第二の実施形態：親水性多孔膜の製造方法>

本開示の親水性多孔膜の製造方法は、特に制限されない。本開示の親水性多孔膜が微多孔膜かつ平膜である場合、一般的な製造方法としては、親水性多孔膜を基材上に湿式塗工法又は乾式塗工法で形成する製造方法が挙げられる。本開示において、湿式塗工法とは、塗工層を凝固液中で固化させる方法であり、乾式塗工法とは、塗工層を乾燥させて固化させる方法である。以下に、本開示の親水性多孔膜が微多孔膜かつ平膜である場合の、湿式塗工法の実施形態例を説明する。

[0148] 湿式塗工法は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂及び水不溶性共重合体VAを含有する塗工液を基材上に塗工し、凝固液に浸漬して塗工層を固化させ、凝固液から引き揚げ水洗及び乾燥を行う方法である。

[0149] 塗工層形成用の塗工液は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂及び水不溶性共重合体VAを溶媒に溶解させて作製する。塗工液には、必要に応じて、ポリフッ化ビニリデン系樹脂及び水不溶性共重合体VA以外のその他の成分を溶解又は分散させる。塗工液に係る溶媒の種類、溶媒の組成、樹脂濃度、塗工液の塗工手段は、第一の実施形態において先述したとおりである。

[0150] 塗工層の固化は、塗工層を形成した基材を凝固液に浸漬し、塗工層において樹脂成分を固化させることで行われる。これにより、基材と多孔膜とからなる複合膜を得る。凝固液に係る溶媒の種類、溶媒の組成、溶媒の温度は、第一の実施形態において先述したとおりである。

[0151] 凝固液中で塗工層を固化させた後、複合膜を凝固液から引き揚げ、水洗する。水洗することによって、複合膜から凝固液を除去する。さらに、乾燥することによって、複合膜から水を除去する。水洗の方法、乾燥の方法、乾燥

条件は、第一の実施形態において先述したとおりである。

[0152] 以上の工程によって、基材と本開示の親水性多孔膜とを備える複合膜が得られる。さらに、基材から多孔膜を剥がすことによって、本開示の親水性多孔膜が得られる。

[0153] 本開示の親水性多孔膜は、乾式塗工法でも製造し得る。乾式塗工法は、塗工液を基材に塗工し、塗工層を乾燥させて溶媒を揮発除去することにより、多孔膜を基材上に形成する方法である。ただし、乾式塗工法は湿式塗工法と比べて乾燥後の塗工層が緻密になりやすいので、良好な多孔質構造を得られる点で湿式塗工法の方が好ましい。

[0154] <第二の実施形態：親水性樹脂組成物>

本開示の親水性樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と、ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体（水不溶性共重合体VA）と、が相溶した状態で含まれている親水性樹脂組成物である。本開示の親水性樹脂組成物は、固体の樹脂組成物である。

[0155] 本開示の親水性樹脂組成物の形態例として、本開示の親水性多孔膜が挙げられる。

本開示の親水性樹脂組成物の別の形態例として、繊維、粒子、非多孔性の膜等が挙げられる。

[0156] 本開示の親水性樹脂組成物は、親水性である水不溶性共重合体VAを含むことによって親水性を示す。本開示の親水性樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとが相溶した状態で含まれていることによって、親水性樹脂組成物が全体にわたって均一性高く親水性を示す。

[0157] 本開示の親水性樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとが相溶した状態で含まれていることによって、親水性成分である水不溶性共重合体VAの脱離が発生しにくい。また、本開示の親水性樹脂組成物は、水不溶性共重合体VAが水不溶性であることによって親水性成分が水系媒体に溶出しにくい。

[0158] 本開示の親水性樹脂組成物に含まれるポリフッ化ビニリデン系樹脂の具体

的な形態及び好ましい形態は、本開示の親水性多孔膜について先述した形態と同様である。

本開示の親水性樹脂組成物に含まれる水不溶性共重合体VAの具体的な形態及び好ましい形態は、本開示の親水性多孔膜について先述した形態と同様である。

本開示の親水性樹脂組成物におけるポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとの組合せ及び混合割合の具体的な形態及び好ましい形態は、本開示の親水性多孔膜について先述した形態と同様である。

[0159] 本開示の親水性樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂及び水不溶性共重合体VA以外のその他の樹脂、フィラー、界面活性剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤、着色剤などを含んでもよい。これらその他の成分の具体例は、本開示の親水性多孔膜について先述した具体例と同様である。

[0160] 本開示の親水性樹脂組成物の製造方法は、特に制限されない。一般的な製造方法としては、有機溶媒にポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとを溶解して樹脂溶液を調製した後、樹脂溶液から有機溶媒を除去する製造方法が挙げられる。有機溶媒としては、少なくとも先述の良溶媒を含む有機溶媒が好ましい。

実施例

[0161] 以下に実施例を挙げて、本開示の親水性複合膜をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理手順等は、本開示の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本開示の親水性複合膜の範囲は、以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきではない。

[0162] <第一の実施形態：親水性複合膜の作製>

(1) 多孔質基材の空孔内に第一の親水性材料を有する複合膜

[実施例1]

下記の水不溶性共重合体VAを、樹脂濃度が5.0質量%となるように、ジメチルアセトアミド(DMAc)とトリプロピレングリコール(TPG)の混合溶媒(DMAc:TPG=80:20[質量比])に溶解させ、塗工

液を得た。

[0163] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：74モル％）にメタクリル酸メチルを重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：37。溶解度：1.8g/100g水。

[0164] 多孔質基材として、ポリエチレン微多孔膜（膜厚9.0μm、ガーレ値170秒/100mL、空孔率43%、平均孔径45nm、水の接触角103度）を用意した。

[0165] 多孔質基材を塗工液に浸漬して多孔質基材の空孔内に塗工液を含浸させたのち引き上げ、多孔質基材表面に付着している塗工液を除去した。次いで、空孔内に塗工液を含む多孔質基材を凝固液（水：DMAc：TPG＝62.5：30：7.5 [質量比]、液温35℃）に浸漬して塗工液を固化させた。次いで、これを水洗し乾燥して、複合膜を得た。この複合膜は、ポリエチレン微多孔膜の空孔内に第一の親水性材料を有していた。

[0166] [実施例2]

水不溶性共重合体 V A を下記に変更した以外は実施例 1 と同様にして複合膜を得た。

[0167] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：75モル％）にメタクリル酸メチルを重合した重合体、重合比（質量基準）＝40：60。溶解度：1.2g/100g水。

[0168] [実施例3]

水不溶性共重合体 V A を下記に変更した以外は実施例 1 と同様にして複合膜を得た。

[0169] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：75モル％）にメタクリル酸メチルを重合した重合体、重合比（質量基準）＝85：15。溶解度：2.0g/100g水。

[0170] [実施例 4]

水不溶性共重合体 V A を下記に変更した以外は実施例 1 と同様にして複合膜を得た。

[0171] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：72モル％）にメタクリル酸メチルとアクリル酸を重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.6g/100g水。

[0172] [実施例 5]

水不溶性共重合体 V A を下記に変更した以外は実施例 1 と同様にして複合膜を得た。

[0173] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：74モル％）にメタクリル酸メチルとスチレンを重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.3g/100g水。

[0174] [実施例 6]

水不溶性共重合体 V A を下記に変更した以外は実施例 1 と同様にして複合膜を得た。

[0175] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：74モル％）にメタクリル酸メチルとアクリル酸メチルを重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.4g/100g水。

[0176] [実施例 7]

水不溶性共重合体 V A を下記に変更した以外は実施例 1 と同様にして複合膜を得た。

[0177] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：74モル％）にメタクリル酸メチルとメタクリル酸を重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.4g/100g水。

[0178] [実施例 8-1]

下記の水不溶性共重合体 V A を、樹脂濃度が 0.2 質量%となるように、水とエタノールの混合溶媒（水：エタノール＝50：50 [体積比]）に溶解させ、塗工液を得た。

[0179] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：55モル%）にメタクリル酸メチルとアクリル酸を重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.3g/100g水。

[0180] 多孔質基材として、実施例 1 において用いたポリエチレン微多孔膜を用意した。

[0181] 多孔質基材を塗工液に浸漬して多孔質基材の空孔内に塗工液を含浸させたのち引き上げ、多孔質基材表面に付着している塗工液を除去した。次いで、これを乾燥して、複合膜を得た。この複合膜は、ポリエチレン微多孔膜の空孔内に第一の親水性材料を有していた。

[0182] [実施例 8-2]

水不溶性共重合体 V A を下記に変更した以外は実施例 8-1 と同様にして複合膜を得た。

[0183] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：60モル%）にメタクリル酸メチルとアクリル酸を重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.4g/100g水。

[0184] [実施例 8-3]

水不溶性共重合体 V A を下記に変更した以外は実施例 8-1 と同様にして複合膜を得た。

[0185] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：65モル%）にメタクリル酸メチルとアクリル酸を重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.5g/100g水。

[0186] [実施例 9]

水不溶性共重合体 V A を下記に変更した以外は実施例 8-1 と同様にして複合膜を得た。

[0187] ・水不溶性共重合体 V A

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：60モル％）にメタクリル酸メチルとアクリル酸を重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：15：22。溶解度：1.6g/100g水。

[0188] [比較例 1]

実施例 1 において用いたポリエチレン微多孔膜を比較例 1 の膜とした。

[0189] [比較例 2]

下記の水溶性重合体を、樹脂濃度が 2.0 質量％となるように、DMAc と TPG の混合溶媒（DMAc：TPG＝80：20 [質量比]）に溶解させ、塗工液を得た。

[0190] ・水溶性重合体

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：74モル％）。溶解度：96g/100g水。

[0191] 多孔質基材として、実施例 1 において用いたポリエチレン微多孔膜を用意した。

[0192] 多孔質基材を塗工液に浸漬して多孔質基材の空孔内に塗工液を含浸させたのち引き上げ、多孔質基材表面に付着している塗工液を除去した。次いで、空孔内に塗工液を含む多孔質基材を凝固液（水：DMAc：TPG＝62.5：30：7.5 [質量比]、液温 35℃）に浸漬して塗工液を固化させた。次いで、これを水洗し乾燥して、複合膜を得た。この複合膜は、ポリエチレン微多孔膜の空孔内に前記水溶性重合体を有していた。

[0193] (2) 多孔質基材の空孔内に第一の親水性材料を有し、多孔質基材の両面に第一の親水性被覆層を有する複合膜

[実施例 11]

実施例 1 において用いた塗工液及び多孔質基材を用いた。塗工液を多孔質

基材の両面に塗工し（その際、表裏の塗工量が等量になるように塗工した。））、凝固液（水：DMAc：TPG＝62.5：30：7.5〔質量比〕、液温35℃）に浸漬して固化させた。次いで、これを水洗し乾燥して、複合膜を得た。この複合膜は、ポリエチレン微多孔膜の空孔内に第一の親水性材料を有し、ポリエチレン微多孔膜の両面に第一の親水性被覆層を有していた。

[0194] [実施例12]

水不溶性共重合体VAを実施例2において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例11と同様にして複合膜を得た。

[0195] [実施例13]

水不溶性共重合体VAを実施例3において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例11と同様にして複合膜を得た。

[0196] [実施例14]

水不溶性共重合体VAを実施例4において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例11と同様にして複合膜を得た。

[0197] [実施例15]

水不溶性共重合体VAを実施例5において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例11と同様にして複合膜を得た。

[0198] [実施例16]

水不溶性共重合体VAを実施例6において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例11と同様にして複合膜を得た。

[0199] [実施例17]

水不溶性共重合体VAを実施例7において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例11と同様にして複合膜を得た。

[0200] (3) 多孔質基材の空孔内に第二の親水性材料を有する複合膜

[実施例21]

実施例1において用いた水不溶性共重合体VAと下記のポリフッ化ビニリデン系樹脂とを、表4に示す質量割合にて、樹脂濃度が5.0質量%となる

ように、ジメチルアセトアミド（DMAc）とトリプロピレングリコール（TPG）の混合溶媒（DMAc：TPG＝80：20〔質量比〕）に溶解させ、塗工液を得た。

[0201] ・ポリフッ化ビニリデン系樹脂（PVDF系樹脂）

フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）単位：12.4質量%、重量平均分子量（Mw）：86万。

[0202] 多孔質基材として、実施例1において用いたポリエチレン微多孔膜を用意した。

[0203] 多孔質基材を塗工液に浸漬して多孔質基材の空孔内に塗工液を含浸させたのち引き上げ、多孔質基材表面に付着している塗工液を除去した。次いで、空孔内に塗工液を含む多孔質基材を凝固液（水：DMAc：TPG＝62.5：30：7.5〔質量比〕、液温35℃）に浸漬して塗工液を固化させた。次いで、これを水洗し乾燥して、複合膜を得た。この複合膜は、ポリエチレン微多孔膜の空孔内に第二の親水性材料を有していた。

[0204] [実施例22]

水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂の混合割合を表4に示すとおりに変更した以外は実施例21と同様にして複合膜を得た。

[0205] [実施例23]

水不溶性共重合体VAとポリフッ化ビニリデン系樹脂の混合割合を表4に示すとおりに変更した以外は実施例21と同様にして複合膜を得た。

[0206] [実施例24]

水不溶性共重合体VAを実施例2において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例21と同様にして複合膜を得た。

[0207] [実施例25]

水不溶性共重合体VAを実施例3において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例21と同様にして複合膜を得た。

[0208] [実施例26]

水不溶性共重合体VAを実施例4において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例21と同様にして複合膜を得た。

[0209] [実施例27]

水不溶性共重合体VAを実施例5において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例21と同様にして複合膜を得た。

[0210] [実施例28]

水不溶性共重合体VAを実施例6において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例21と同様にして複合膜を得た。

[0211] [実施例29]

水不溶性共重合体VAを実施例7において用いた水不溶性共重合体VAに変更した以外は実施例21と同様にして複合膜を得た。

[0212] [実施例30]

ポリフッ化ビニリデン系樹脂を下記に変更した以外は実施例21と同様にして複合膜を得た。

[0213] ・ポリフッ化ビニリデン系樹脂（PVDF系樹脂）

フッ化ビニリデン単独重合体、重量平均分子量（Mw）：58万。

[0214] [比較例3]

水不溶性共重合体VAを比較例2において用いた水溶性重合体に変更した以外は実施例21と同様にして複合膜を得た。この複合膜は、ポリエチレン微多孔膜の空孔内に前記水溶性重合体及びPVDF系樹脂からなる親水性材料を有していた。

[0215] （4）多孔質基材の空孔内に第二の親水性材料を有し、多孔質基材の両面に第二の親水性被覆層を有する複合膜

[実施例31]

実施例21において用いた塗工液及び多孔質基材を用いた。塗工液を多孔質基材の両面に塗工し（その際、表裏の塗工量が等量になるように塗工した。）、凝固液（水：DMAc：TPG=62.5：30：7.5 [質量比]、液温35℃）に浸漬して固化させた。次いで、これを水洗し乾燥して、複

合膜を得た。この複合膜は、ポリエチレン微多孔膜の空孔内に第二の親水性材料を有し、ポリエチレン微多孔膜の両面に第二の親水性被覆層を有していた。

[0216] [実施例 3 2]

水不溶性共重合体 V A とポリフッ化ビニリデン系樹脂の混合割合を表 5 に示すとおりに変更した以外は実施例 3 1 と同様にして複合膜を得た。

[0217] [実施例 3 3]

水不溶性共重合体 V A とポリフッ化ビニリデン系樹脂の混合割合を表 5 に示すとおりに変更した以外は実施例 3 1 と同様にして複合膜を得た。

[0218] [実施例 3 4]

水不溶性共重合体 V A を実施例 2 において用いた水不溶性共重合体 V A に変更した以外は実施例 3 1 と同様にして複合膜を得た。

[0219] [実施例 3 5]

水不溶性共重合体 V A を実施例 3 において用いた水不溶性共重合体 V A に変更した以外は実施例 3 1 と同様にして複合膜を得た。

[0220] [実施例 3 6]

水不溶性共重合体 V A を実施例 4 において用いた水不溶性共重合体 V A に変更した以外は実施例 3 1 と同様にして複合膜を得た。

[0221] [実施例 3 7]

水不溶性共重合体 V A を実施例 5 において用いた水不溶性共重合体 V A に変更した以外は実施例 3 1 と同様にして複合膜を得た。

[0222] [実施例 3 8]

水不溶性共重合体 V A を実施例 6 において用いた水不溶性共重合体 V A に変更した以外は実施例 3 1 と同様にして複合膜を得た。

[0223] [実施例 3 9]

水不溶性共重合体 V A を実施例 7 において用いた水不溶性共重合体 V A に変更した以外は実施例 3 1 と同様にして複合膜を得た。

[0224] [実施例 4 0]

ポリフッ化ビニリデン系樹脂を実施例30において用いたポリフッ化ビニリデン系樹脂に変更した以外は実施例31と同様にして複合膜を得た。

[0225] <第一の実施形態：親水性複合膜の性能評価>

実施例及び比較例の各複合膜の物性測定及び性能評価を下記のとおり行った。結果を表1～表5に示す。

[0226] [複合膜における樹脂の状態]

ポリフッ化ビニリデン系樹脂を使用した実施例及び比較例については、複合膜を、ウルトラマイクローム装置により厚さ方向に切断し、薄片試料を製作した。薄片試料を25℃のデシケータ内で重金属染色法により24時間染色した。染色した薄片試料を、透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製JEM-1400Plus）を用いて分解能0.2nm且つ倍率30000倍にて観察し、樹脂成分が相溶しているか確認した。

[0227] [複合膜の厚さ]

複合膜の厚さは、接触式の厚み計（ミットヨ社、LITEMATIC VL-50）にて20点を測定し、これを平均することで求めた。測定端子は直径5mmの円柱状の端子を用い、測定中に0.01Nの荷重が印加されるように調整した。

[0228] [ガーレ値]

複合膜のガーレ値（秒/100mL）は、JIS P8117:2009に従い、ガーレ式デンソメータ（東洋精機社、G-B2C）を用いて測定した。

[0229] [質量変化]

複合膜を50mm×50mmの大きさに切り出し、これを試料とした。試料を液温30℃の水100mLに浸漬し、攪拌翼で24時間攪拌した。次いで、試料を取り出し、温度60℃で真空乾燥させた。処理前後の複合膜の質量変化を下記の式に従い算出した。

[0230] 質量変化（%） = {（処理前の複合膜の質量） - （処理後の複合膜の質量）} ÷（処理前の複合膜の質量） × 100

[0231] [通水性]

上下分割式のセパロート（桐山製作所製セパロート55Zセット：濾過面内径38mm）に、50mm×50mmの複合膜を挟み、50mLの蒸留水を吸引濾過した（真空度4kPa）。上記の吸引濾過を10回繰り返し、通水の状況を観察した。

[0232]

[0233] [表2]

		実施例 8-1	実施例 8-2	実施例 8-3	実施例 9
形態	空孔内の親水性材料	第一	第一	第一	第一
	基材上の親水性被覆層	なし	なし	なし	なし
PVA系 樹脂	ビニルアルコール	63	63	63	63
	メタクリル酸メチル	30	30	30	15
	アクリル酸メチル	0	0	0	0
	メタクリル酸	0	0	0	0
	アクリル酸	7	7	7	22
	スチレン	0	0	0	0
物性・ 性能	PVAのケン化度	55	60	65	60
	溶解度 g/100g水	1.3	1.4	1.5	1.6
	膜厚 μm	9.0	9.0	9.0	9.1
	ガラス値 秒/100mL	262	285	302	305
	質量変化 %	0	0	0	0
	通水性	---	良好, 経時変化 なし	良好, 経時変化 なし	良好, 経時変化 なし

[0234]

[表3]

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
形態	空孔内の親水性材料	第一	第一	第一	第一	第一	第一	第一
	基材上の親水性被覆層	第一	第一	第一	第一	第一	第一	第一
PVA系 樹脂	ビニルアルコール	質量%	63	40	85	63	63	63
	メタクリル酸メチル	質量%	37	60	15	30	30	30
	アクリル酸メチル	質量%	0	0	0	0	0	0
	メタクリル酸	質量%	0	0	0	0	0	0
	アクリル酸	質量%	0	0	0	7	0	0
	スチレン	質量%	0	0	0	0	7	0
	PVAのケン化度	モル%	74	75	75	72	74	74
溶解度	g/100g水	1.8	1.2	2.0	1.6	1.3	1.4	
膜厚	μm	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	
ガーレ値	秒/100mL	233	220	251	232	233	229	
質量変化	%	0	0	0	0	0	0	
通水性	—	良好, 経時変化 なし	良好, 経時変化 なし	良好, 経時変化 なし	良好, 経時変化 なし	良好, 経時変化 なし	良好, 経時変化 なし	良好, 経時変化 なし

[0235]

[0237] <第二の実施形態：親水性多孔膜の作製>

[実施例101]

下記のポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAとを、表6に示す質量割合にて、樹脂濃度が5.0質量%となるように、ジメチルアセトアミド(DMAc)とトリプロピレングリコール(TPG)の混合溶媒(DMAc:TPG=80:20[質量比])に溶解させ、塗工液を得た。

[0238] ・ポリフッ化ビニリデン系樹脂(PVDF系樹脂)

フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)単位:12.4質量%、重量平均分子量(Mw):86万。

[0239] ・水不溶性共重合体VA

部分ケン化ポリビニルアルコール(重合度:500、ケン化度:74モル%)にメタクリル酸メチルを重合した重合体、重合比(質量基準)=63:37。溶解度:1.8g/100g水。

[0240] 塗工液を、ドクターブレードフィルムアプリケーションャーを用いてガラス上に塗工し、凝固液(水:DMAc:TPG=62.5:30:7.5[質量比])、液温35℃)に浸漬して固化させた。次いで、これを水洗し乾燥して、ガラス上から剥して多孔膜を得た。

[0241] [実施例102]

ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAの混合割合を表6に示すとおりに変更した以外は実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0242] [実施例103]

ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水不溶性共重合体VAの混合割合を表6に示すとおりに変更した以外は実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0243] [実施例104]

水不溶性共重合体VAを下記に変更した以外は実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0244] ・水不溶性共重合体VA

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：75モル％）にメタクリル酸メチルを重合した重合体、重合比（質量基準）＝40：60。溶解度：1.2g/100g水。

[0245] [実施例105]

水不溶性共重合体VAを下記に変更した以外は実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0246] ・水不溶性共重合体VA

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：75モル％）にメタクリル酸メチルを重合した重合体、重合比（質量基準）＝85：15。溶解度：2.0g/100g水。

[0247] [実施例106]

水不溶性共重合体VAを下記に変更した以外は実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0248] ・水不溶性共重合体VA

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：72モル％）にメタクリル酸メチルとアクリル酸を重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.6g/100g水。

[0249] [実施例107]

水不溶性共重合体VAを下記に変更した以外は実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0250] ・水不溶性共重合体VA

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：74モル％）にメタクリル酸メチルとスチレンを重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.3g/100g水。

[0251] [実施例108]

水不溶性共重合体VAを下記に変更した以外は実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0252] ・水不溶性共重合体VA

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：74モル％）にメタクリル酸メチルとアクリル酸メチルを重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.4g/100g水。

[0253] [実施例109]

水不溶性共重合体VAを下記に変更した以外は実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0254] ・水不溶性共重合体VA

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：74モル％）にメタクリル酸メチルとメタクリル酸を重合した重合体、重合比（質量基準）＝63：30：7。溶解度：1.4g/100g水。

[0255] [実施例110]

ポリフッ化ビニリデン系樹脂を下記に変更した以外は実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0256] ・ポリフッ化ビニリデン系樹脂（PVDF系樹脂）

フッ化ビニリデン単独重合体、重量平均分子量（Mw）：58万。

[0257] [比較例101]

水不溶性共重合体VAを用いずポリフッ化ビニリデン系樹脂のみを混合溶媒に溶解させて塗工液を得た以外は、実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0258] [比較例102]

水不溶性共重合体VAを下記の水溶性重合体に変更した以外は実施例101と同様にして多孔膜を得た。

[0259] ・水溶性重合体

部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度：500、ケン化度：74モル％）。溶解度：96g/100g水。

[0260] [比較例103]

比較例101で得たポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔膜上に、下記の処理方法により、親水性層を設けた。

[0261] 実施例101で使用した水不溶性共重合体VAを、樹脂濃度が2.0質量%となるように、DMAcとTPGの混合溶媒（DMAc：TPG＝80：20〔質量比〕）に溶解させ、塗工液を得た。この塗工液を、比較例101で得たポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔膜の両面に塗工し（その際、表裏の塗工量が等量になるように塗工した。）、凝固液（水：DMAc：TPG＝62.5：30：7.5〔質量比〕、液温35℃）に浸漬して固化させた。次いで、これを水洗し乾燥して、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔膜の両面を水不溶性共重合体VAで被覆した多孔膜を得た。

[0262] <第二の実施形態：親水性多孔膜の性能評価>

実施例101～110及び比較例101～103の各多孔膜の物性測定及び性能評価を、第一の実施形態における物性測定及び性能評価と同じ方法で行った。結果を表6～表7に示す。

[0263]

[0264] [表7]

		比較例 101	比較例 102	比較例 103
PVDF系 樹脂	HFP	質量%	12.4	12.4
	Mw	—	86万	86万
PVA系 樹脂	ビニルアルコール	質量%	100	63
	メタクリル酸メチル	質量%	0	37
	アクリル酸メチル	質量%	0	0
	メタクリル酸	質量%	0	0
	アクリル酸	質量%	0	0
	スチレン	質量%	0	0
	PVAのケン化度	モル%	74	74
	溶解度	g/100g水	96	1.8
混合割合	PVDF系樹脂	質量%	100	—
	PVA系樹脂	質量%	0	40
物性・ 性能	樹脂の状態	—	相溶	—
	膜厚	μm	51	54
	ガール値	秒/100mL	205	348
	質量変化	%	0	29
	通水性	—	通水なし	初期は やや良好、 経時に伴い 悪化
				初期は 非常に良好、 経時に伴い 悪化

[0265] 2018年7月5日に依頼された日本国出願番号第2018-128498号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。2018年7月5日に依頼された日本国出願番号第2018-128499号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

[0266] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質基材と、
前記多孔質基材の空孔内に存在する、下記の第一の親水性材料及び第二の親水性材料の少なくとも一方の親水性材料と、
を備えた親水性複合膜。
第一の親水性材料：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体を含む親水性材料。
第二の親水性材料：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体とポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれている親水性材料。
- [請求項2] 前記多孔質基材の平均孔径が1 nm～4 0 0 0 nmである、請求項1に記載の親水性複合膜。
- [請求項3] 前記多孔質基材は、片面又は両面において、水の接触角が8 5度～1 3 0度である、請求項1又は請求項2に記載の親水性複合膜。
- [請求項4] 前記水不溶性共重合体における前記ビニルアルコール単位の質量割合が4 0質量%～9 0質量%である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の親水性複合膜。
- [請求項5] 前記アクリル系モノマー単位がメタクリル酸エステル単位及びアクリル酸エステル単位からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の親水性複合膜。
- [請求項6] 前記第二の親水性材料に含まれる前記水不溶性共重合体と前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂との質量比（前記水不溶性共重合体：前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂）が5：9 5～6 0：4 0である、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の親水性複合膜。
- [請求項7] 前記多孔質基材の片面又は両面に設けられた親水性被覆層をさらに備え、
前記親水性被覆層が下記の第一の親水性被覆層及び第二の親水性被覆層の少なくとも一方である、請求項1～請求項6のいずれか1項に

記載の親水性複合膜。

第一の親水性被覆層：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体を含む親水性被覆層。

第二の親水性被覆層：ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体とポリフッ化ビニリデン系樹脂とが相溶した状態で含まれている親水性被覆層。

[請求項8] 前記第一の親水性被覆層又は前記第二の親水性被覆層が多孔質層である、請求項7に記載の親水性複合膜。

[請求項9] 前記多孔質基材がポリオレフィン微多孔膜である、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の親水性複合膜。

[請求項10] ポリフッ化ビニリデン系樹脂と、
ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体と、
が相溶した状態で含まれている親水性多孔膜。

[請求項11] 前記水不溶性共重合体における前記ビニルアルコール単位の質量割合が40質量%～90質量%である、請求項10に記載の親水性多孔膜。

[請求項12] 前記アクリル系モノマー単位がメタクリル酸エステル単位及びアクリル酸エステル単位からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項10又は請求項11に記載の親水性多孔膜。

[請求項13] 前記親水性多孔膜に含まれる前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記水不溶性共重合体との質量比（前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂：前記水不溶性共重合体）が40：60～95：5である、請求項10～請求項12のいずれか1項に記載の親水性多孔膜。

[請求項14] ポリフッ化ビニリデン系樹脂と、
ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体と、
が相溶した状態で含まれている親水性樹脂組成物。

- [請求項15] 前記水不溶性共重合体における前記ビニルアルコール単位の質量割合が40質量%～90質量%である、請求項14に記載の親水性樹脂組成物。
- [請求項16] 前記アクリル系モノマー単位がメタクリル酸エステル単位及びアクリル酸エステル単位からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項14又は請求項15に記載の親水性樹脂組成物。
- [請求項17] 前記親水性樹脂組成物に含まれる前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記水不溶性共重合体との質量比（前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂：前記水不溶性共重合体）が40：60～95：5である、請求項14～請求項16のいずれか1項に記載の親水性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. B01D71/38 (2006.01) i, B01D69/00 (2006.01) i, B01D69/10 (2006.01) i, B01D69/12 (2006.01) i, B01D71/26 (2006.01) i, B01D71/34 (2006.01) i, B01D71/40 (2006.01) i, C08J9/42 (2006.01) i, C08L27/16 (2006.01) i, C08L29/04 (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) Int.Cl. B01D71/38, B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/26, B01D71/34, B01D71/40, C08J9/42, C08L27/16 C08L29/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2019
Registered utility model specifications of Japan		1996-2019
Published registered utility model applications of Japan		1994-2019
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-166131 A (FUJIFILM CORP.) 29 August 2013, claims 1, 3-4, paragraphs [0001], [0006]-[0008], [0010]-[0015], [0022]-[0023], [0028], fig. 1-2 & US 2014/0345462 A1, claims 1, 3-4, paragraphs [0002], [0009]-[0013], [0015], [0021]-[0028], [0035]-[0037], [0043], fig. 1-2 & WO 2013/122151 A1	1-4, 7, 9 5-6, 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 05 September 2019 (05.09.2019)		Date of mailing of the international search report 17 September 2019 (17.09.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023159

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-112122 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 May 1995, claims 1-2, paragraphs [0001], [0004]-[0005], [0009], [0013] & US 5445669 A, claims 1, 4, column 1, lines 4-9, column 2, lines 16-21, column 3, lines 9-50 & EP 638353 A1 & KR 10-1995-0005362 A	1-9
A	JP 2006-205067 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 10 August 2006, claims 1-3, 6, paragraphs [0001], [0009]-[0015], [0018], [0028]-[0040], [0049] (Family: none)	1-9
A	JP 2008-229612 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 October 2008, claims 1-3, paragraphs [0001], [0007], [0009], [0026]-[0031] (Family: none)	1-9
A	JP 2017-47411 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 09 March 2017, claims 1-3, paragraphs [0001], [0007], [0010], [0014], [0019]-[0020], [0024], [0027] (Family: none)	1-9
A	JP 2014-200767 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 27 October 2014, claims 1-3, paragraphs [0007]-[0009], [0019]-[0024], fig. 1 (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023159

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-9

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023159

<Continuation of Box No. III>

Document 6: JP 2014-200767 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 27 October 2014, claims 1-3, paragraphs [0007]-[0009], [0019]-[0024], fig. 1 (Family: none)

The claims are classified into the two inventions below.

(Invention 1) Claims 1-9

Claims 1-9 have the special technical feature of a "hydrophilic composite film including a porous substrate and at least one hydrophilic material among a first hydrophilic material and a second hydrophilic material existing in pores of the porous substrate," and are thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 10-17

Claims 11-17 share with claim 1 classified as invention 1 the technical feature of a "water-insoluble copolymer having vinyl alcohol units and acrylic monomer units," and a "hydrophilic film." However, document 6 discloses a hydrophilic polymer film having a polyvinyl alcohol-polyacrylic acid copolymer in [Claim 1]-[Claim 3], paragraphs [0007]-[0009], [0019]-[0024], and [fig. 1]. Thus, the above-mentioned technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 6, and thus cannot be said to be a special technical feature. In addition, there do not exist other identical or corresponding special technical features between claims 10-17 and claim 1.

In addition, claims 10-17 are not dependent on claim 1. In addition, claims 10-17 are not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claims 10-17 cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 10-17 have the special technical feature in which "a polyvinylidene fluoride resin and a water-insoluble copolymer having vinyl alcohol units and acrylic monomer units are included in a compatible state," and are thus classified as invention 2.

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. B01D71/38(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/26(2006.01)i, B01D71/34(2006.01)i, B01D71/40(2006.01)i, C08J9/42(2006.01)i, C08L27/16(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. B01D71/38, B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/26, B01D71/34, B01D71/40, C08J9/42, C08L27/16, C08L29/04</p>											
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2019年										
日本国実用新案登録公報	1996-2019年										
日本国登録実用新案公報	1994-2019年										
<p>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）</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p>											
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									
X A	JP 2013-166131 A（富士フイルム株式会社）2013.08.29, [請求項1]、[請求項3] - [請求項4]、[0001]、[0006] - [0008]、[0010] - [0015]、[0022] - [0023]、[0028]、[図1] - [図2] & US 2014/0345462 A1, 請求項1, 3-4, [0002], [0009]-[0013], [0015], [0021]-[0028], [0035]-[0037], [0043], FIG. 1-2 & WO 2013/122151 A1	1-4, 7, 9 5-6, 8									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>									
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">05.09.2019</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">17.09.2019</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align: center;">増田 健司</p>	4D	4156							
		<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>									

C (続き) . 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 7-112122 A (工業技術院長) 1995.05.02, [請求項1] - [請求項2]、[0001]、[0004] - [0005]、[0009]、[0013] & US 5445669 A, 請求項1, 4, 第1欄第4-9行, 第2欄第16-21行, 第3欄第9-50行 & EP 638353 A1 & KR 10-1995-0005362 A	1-9
A	JP 2006-205067 A (東レ株式会社) 2006.08.10, [請求項1] - [請求項3]、[請求項6]、[0001]、[0009] - [0015]、[0018]、[0028] - [0040]、[0049] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-229612 A (東レ株式会社) 2008.10.02, [請求項1] - [請求項3]、[0001]、[0007]、[0009]、[0026] - [0031] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2017-47411 A (三菱レイヨン株式会社) 2017.03.09, [請求項1] - [請求項5]、[0001]、[0007]、[0010]、[0014]、[0019] - [0020]、[0024]、[0027] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2014-200767 A (住友化学株式会社) 2014.10.27, [請求項1] - [請求項3]、[0007] - [0009]、[0019] - [0024]、[図1] (ファミリーなし)	1-9

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1 - 9

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献6：JP 2014-200767 A（住友化学株式会社）2014.10.27，[請求項1]－[請求項3]、[0007]－[0009]、[0019]－[0024]、[図1]（ファミリーなし）

請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1－9

請求項1－9は「多孔質基材と、前記多孔質基材の空孔内に存在する、下記の第一の親水性材料及び第二の親水性材料の少なくとも一方の親水性材料と、を備えた親水性複合膜」という特別な技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

（発明2）請求項10－17

請求項11－17は上記発明1に区分された請求項1と、「ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体」、「親水性膜」という共通の技術的特徴を有している。しかし、文献6の[請求項1]－[請求項3]、[0007]－[0009]、[0019]－[0024]、[図1]には、ポリビニルアルコール－ポリアクリル酸共重合体を有するものである親水性ポリマー膜が記載されている。すると、上述の技術的特徴は、上記文献6の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項10－17と請求項1との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項10－17は請求項1の従属請求項ではない。また、請求項10－17は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項10－17は発明1に区分できない。

そして、請求項10－17は、「ポリフッ化ビニリデン系樹脂と、ビニルアルコール単位及びアクリル系モノマー単位を有する水不溶性共重合体と、が相溶した状態で含まれている」という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。