(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 27 日(27.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/176815 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 214/22 (2006.01) *C08F 8/00* (2006.01)
B01D 71/34 (2006.01) *C08F 214/26* (2006.01)
B01D 71/36 (2006.01) *C08J 9/28* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065773

(22) 国際出願日: 2012 年 6 月 20 日(20.06.2012)

(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 2011-138571 2011 年 6 月 22 日(22.06.2011) JP
特願 2012-005120 2012 年 1 月 13 日(13.01.2012) JP
特願 2012-005121 2012 年 1 月 13 日(13.01.2012) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塩谷 優子 (SHIOTANI Yuko). 田中 義人 (TANAKA Yoshito). 三木 淳 (MIKI Jun).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, 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, 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).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/176815 A1

(54) **Title**: FLUOROPOLYMER, PRODUCTION METHOD FOR FLUOROPOLYMER, AND POROUS POLYMER FILM

(54) 発明の名称 : フルオロポリマー、フルオロポリマーの製造方法、及び、高分子多孔質膜

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a novel fluoropolymer having excellent hydrophilicity as well as excellent mechanical strength. The present invention pertains to a fluoropolymer characterized by having a vinylidene fluoride unit, a tetrafluoroethylene unit, and a unit indicated by formula (1). -CHX^1-CX^2(OR)- … (1) (In the formula either X^1 and X^2 indicates a hydrogen atom and the other indicates a fluorine atom, and R is either a hydrogen atom or a C1-8 alkyl group.)

(57) 要約: 本発明は、親水性に優れるとともに、優れた機械的強度を有する新規なフルオロポリマーを提供することを目的とする。 本発明は、ビニリデンフルオライド単位、テトラフルオロエチレン単位、及び、下記式（１）で表される単位を有することを特徴とするフルオロポリマーに関する。 －ＣＨＸ１－ＣＸ２（ＯＲ）－・・・（１） （式中、Ｘ１及びＸ２は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数１～８のアルキル基のいずれかである。）

明　細　書

発明の名称 ：

フルオロポリマー、フルオロポリマーの製造方法、及び、高分子多孔質膜

技術分野

[0001] 本発明は、新規なフルオロポリマー、フルオロポリマーの製造方法、及び、高分子多孔質膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、多孔質膜は、浄水処理、排水処理などの水処理分野、血液浄化などの医療用途、食品工業分野等をはじめ、荷電膜、電池用セパレーター、燃料電池等の様々な方面で利用されている。

[0003] 例えば、浄水処理用途や排水処理用途などの水処理分野においては、従来の砂濾過、凝集沈殿過程の代替や、処理水質向上のために、多孔質膜が用いられるようになっている。このような水処理分野では処理水量が大きいため、多孔質膜の親水性能が優れていることが要求される。親水性能が優れていれば、膜面積を減らすことが可能となるため、浄水装置がコンパクトになり、設備費の低コスト化が期待できる。さらに、膜が親水性であると、膜に汚れがつきにくく、長期間の安定なろ過性能の維持や、膜の洗浄回数の低減を実現させることができる。

[0004] また、浄水処理では、膜の薬液洗浄のために、アルカリ溶液などで膜を洗浄することがあり、多孔質膜には耐薬品性能が求められている。近年では耐薬品性の高い素材としてポリフッ化ビニリデン樹脂等のフルオロポリマーを用いた多孔質膜が研究されてきている（例えば、特許文献１～１４参照）。しかしながら、従来のフルオロポリマーは親水性や機械的強度の点で充分ではなく、多孔質膜材料として改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００９－２０３５８４号公報

特許文献2：特表平１０－５１２１９４号公報

特許文献3：特開昭６３－２４８４０５号公報

特許文献4：特開昭６３－２４８４０６号公報

特許文献5：特開昭５８－９８１０５号公報

特許文献6：国際公開２００３／１０６５４５号パンフレット

特許文献7：特開２００３－１３８４２２号公報

特許文献8：特開２００３－２３６３５１号公報

特許文献9：特開平３－３８２２８号公報

特許文献10：特開平３－３８２２７号公報

特許文献11：特表２００５－５２２３１６号公報

特許文献12：特開昭６１－４５０４号公報

特許文献13：特公昭６３－１１３７０号公報

特許文献14：特開２００７－１６７８３９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、親水性に優れるとともに、優れた機械的強度を有する新規なフルオロポリマー及びその製造方法を提供する。さらに、このようなフルオロポリマーを用いた高分子多孔質膜を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、ビニリデンフルオライド単位、テトラフルオロエチレン単位、及び、下記式（１）で表される単位を有することを特徴とするフルオロポリマーである。

－ＣＨＸ^{1}－ＣＸ^{2}（ＯＲ）－・・・（１）

（式中、Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数１～８のアルキル基のいずれかである。）

[0008] 本発明のフルオロポリマーにおいて、上記式（１）中のＲは、水素原子、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0009] 本発明のフルオロポリマーは、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）で測定されるポ

リマー表面上のＯ元素含有量のＦ元素含有量に対する比率（Ｏ／Ｆ）がＯ．０５０以上Ｏ．１５０未満であることが好ましい。また、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）で測定されるポリマー表面上のＣ－Ｆ結合のＣ－Ｈ結合に対する比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）がＯ．５０より大きいことも好ましい。

[0010] 本発明のフルオロポリマーの製造方法は、上記フルオロポリマーを製造する方法であって、ビニリデンフルオライド単位及びテトラフルオロエチレン単位からなるフルオロポリマーに、水、及び／又は、炭素数１～８のアルコールの存在下でアルカリ処理を施すことを特徴とする。

[0011] 本発明のフルオロポリマーの製造方法において、上記アルコールは、エタノール、又は、メタノールであることが好ましい。

[0012] 本発明のフルオロポリマーの製造方法において、上記ビニリデンフルオライド単位及びテトラフルオロエチレン単位からなるフルオロポリマーは、ビニリデンフルオライド単位／テトラフルオロエチレン単位がモル比で５０～９０／５０～１０であることが好ましい。

[0013] 本発明の高分子多孔質膜は、本発明のフルオロポリマーからなるものである。

発明の効果

[0014] 本発明のフルオロポリマーは、特定の構成単位を有する新規なフルオロポリマーであり、親水性に優れるとともに機械的強度に優れるとの物性を備える。そのため、高分子多孔質膜等の材質として好適である。

本発明のフルオロポリマーの製造方法によれば、特定の構成単位を有する本発明のフルオロポリマーを好適に製造することができる。

本発明の高分子多孔質膜は、本発明のフルオロポリマーからなるため、種々の用途の高分子多孔質膜として好適である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に本発明を詳述する。

本発明のフルオロポリマー（以下、フルオロポリマー（Ａ）ともいう）は、ビニリデンフルオライド単位、テトラフルオロエチレン単位、及び、下記式

（１）で表される単位（以下、式（１）単位ともいう）を有することを特徴とする。

－ＣＨＸ^{1}－ＣＸ^{2}（ＯＲ）－・・・（１）

（式中、Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数１～８のアルキル基のいずれかである。）

[0016] 上記フルオロポリマー（Ａ）は、ビニリデンフルオライド単位（ＶｄＦ単位）、テトラフルオロエチレン単位（ＴＦＥ単位）、及び、上記式（１）単位を有するものである。

上記フルオロポリマー（Ａ）は、ビニリデンフルオライド単位（ＶｄＦ単位）及びテトラフルオロエチレン単位（ＴＦＥ単位）に加えて、上記式（１）単位を共重合単位として有する点で新規なフルオロポリマーであり、少なくとも３元のフルオロコポリマーである。

上記フルオロポリマー（Ａ）は、上記式（１）単位が、官能基として水酸基及び／又はアルコキシ基を有するため、親水性に優れるとの物性を有する。

[0017] 上記フルオロポリマー（Ａ）において、上記式（１）中のＲは、水素原子及び炭素数１～８のアルキル基のいずれかであれば良いが、水素原子、メチル基又はエチル基であることが好ましい。この場合、フルオロポリマー（Ａ）は、より優れた親水性を備えることとなる。

また、上記フルオロポリマー（Ａ）が上記式（１）単位を複数有する場合、各単位のＲは、同一であっても良いし、異なっていても良い。

[0018] 上記フルオロポリマー（Ａ）は、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）で測定されるポリマー表面上のＯ元素含有量のＦ元素含有量に対する比率（Ｏ／Ｆ）が０．０５０以上０．１５０未満であることが好ましい。

上記比率（Ｏ／Ｆ）が０．１５０以上となると、フルオロポリマー（Ａ）の機械的強度が低下するのに対し、上記比率（Ｏ／Ｆ）を０．１５０未満とすることで、優れた機械的強度を確保することができる。

一方、０．０５０未満では、フルオロポリマー（Ａ）中の上記式（１）単位が少なくフルオロポリマー（Ａ）が親水性に劣ることがある。

なお、フルオロポリマー（Ａ）表面上のＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）での測定は、フルオロポリマー（Ａ）をそのまま測定サンプルとして行ってもよいし、フルオロポリマー（Ａ）を多孔質膜状に成形した成形物を測定サンプルとして行ってもよい。

[0019] ここで上記比率（Ｏ／Ｆ）は、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）測定によって得られる値を用いて、以下の方法で算出することができる。

比率（Ｏ／Ｆ）＝Ａ／Ｂ

Ａ：Ｏ元素のピーク面積値

Ｂ：Ｆ元素のピーク面積値

[0020] 上記フルオロポリマー（Ａ）は、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）で測定されるポリマー表面上のＣ－Ｆ結合のＣ－Ｈ結合に対する比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）が０．５０より大きいことが好ましく、０．６５より大きいことがより好ましい。

上記比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）が、０．５０以下では、フルオロポリマー（Ａ）の機械的強度が低下し、更には、茶褐色の着色を呈することがある。

なお、上記比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）の好ましい上限は、２．０であり、より好ましい上限は、１．４である。比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）が大きくなると、フルオロポリマー（Ａ）の疎水性が高くなり、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）が２．０より大きくなると、より疎水性が顕著になる。

[0021] ここで上記比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）測定によって得られる値を用いて、以下の方法で算出することができる。

比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）＝ａ／ｂ

ａ：Ｃ－Ｆ結合由来の原子間の結合エネルギー（２９２．４ｅＶ）のピーク面積値

ｂ：Ｃ－Ｈ結合由来の原子間の結合エネルギー（２８６．０及び２８７．８ｅＶ）のピーク面積値

[0022] フルオロポリマー（Ａ）は、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）で測定されるポリマー表面上のＣ－Ｏ結合の含有量が、Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との

結合の全含有量に対して０．８０モル％以上であることが好ましく、１．５０モル％以上であることがより好ましい。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量が大きくなると、親水性に優れるフルオロポリマーが得られる。

また、Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量が大きくなると、フルオロポリマー（Ａ）において、上記式（１）で表される単位の割合が大きくなったものと推測される。例えば、０．８０モル％以上であれば、フルオロポリマー（Ａ）が上記式（１）で表される単位を有するものであると推測できる。

上記Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、フルオロポリマー（Ａ）の機械的強度が優れることから、１０．０モル％以下であることが好ましい。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）測定によって得られる値を用いて、以下の方法で算出することができる。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量＝α／β

α：Ｃ－Ｏ結合由来の原子間の結合エネルギー（２９０．１ｅＶ）のピーク面積値

β：Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合由来の原子間の全結合エネルギー（２８０．０～３００．０ｅＶ）のピーク面積値

[0023] 上記フルオロポリマーは、ＶｄＦ単位、ＴＦＥ単位、及び、上記式（１）単位のみからなる共重合体であっても良いし、これら以外に特性を損なわない範囲で他の構成単位を含んでいてもよい。他の構成単位としては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン単位、クロロトリフルオロエチレン単位、パーフルオロビニルエーテル単位、エチレン単位等が挙げられる。

[0024] また、上記フルオロポリマー（Ａ）において、ＶｄＦ単位、ＴＦＥ単位、及び、上記式（１）単位の各単位の構成比率（ＶｄＦ単位／ＴＦＥ単位／式（

１）単位）は、モル比で、３０～８４．９／１０～５０／０．１～２０であることが好ましい。

この場合、上記フルオロポリマー（Ａ）は、優れた親水性と優れた機械的強度とが高いレベルで両立されることとなる。

[0025] 上記フルオロポリマー（Ａ）の構造は、ＮＭＲやＩＲにより特定することができる。

[0026] 上記フルオロポリマー（Ａ）の重量平均分子量は特に限定されないが、上記フルオロポリマー（Ａ）を高分子多孔質膜の材料として用いる場合は、機械的強度や成膜性の観点から、１００００以上であることが好ましい。より好ましくは、５００００～１０００００であり、更に好ましくは、１０００００～８００００である。

上記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により求めることができる。

[0027] 上記フルオロポリマー（Ａ）の親水性については、フルオロポリマー（Ａ）を溶媒に溶解させた溶液を用いて、薄膜または多孔質膜を作製し、その表面の水の静的接触角を測定することで、評価することができる。

上記フルオロポリマー（Ａ）は、最表面の平均孔径が０．０１～０．１μｍである多孔質膜を作製し、その多孔質膜が充分に乾燥した状態においての、上記水の静的接触角が９０°以下であると、親水性が高く、膜材料として好ましく、特に、水処理用の多孔質膜の材料として好ましい。

[0028] また、上記フルオロポリマー（Ａ）の親水性については、フルオロポリマー（Ａ）の多孔質膜を作製し、その透水量を測定することで、評価することもできる。多孔質膜の純水透過係数は、１．０×１０$^{-10}$ｍ^{3}／ｍ^{2}／ｓ／Ｐａ以上であることが好ましく、２．０×１０$^{-10}$ｍ^{3}／ｍ^{2}／ｓ／Ｐａ以上であることがより好ましい。純水透過係数が大きいほど、親水性であることを示し、その上限は特に限定されないが、目的の阻止率および強度を保持する範囲で、高い値であればあるほど望ましい。

純水透過係数は、温度２５℃で、イオン交換水を窒素で０．０１ＭＰａ以上

に加圧し、作製した高分子多孔質膜でろ過することにより求めることができる。具体的には、下記式から求めた値である。

純水透過係数＝（透過水量）／（膜面積）／（透過時間）／（評価圧力）

[0029] 上記フルオロポリマー（Ａ）の機械的強度については、フルオロポリマー（Ａ）を多孔質中空糸状に製膜し、その引張強度を測定することで評価することができ、具体的には、最大破断強度や最大点伸度を指標に評価することができる。

例えば、ポリマー濃度１８重量％の溶液を用いて、公知の技術である非溶媒相分離法により作製された、上記の好ましい純水透過係数を有する多孔質中空糸膜において、上記最大破断強度は、１．０ＭＰａ以上であることが好ましく、２．０ＭＰａ以上であることがより好ましい。

最大点破断強度は、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度２００ｍｍ／分の条件下で試験片の破断強度を測定し、引張試験前の断面積を単位測定面積として求めた値である。

[0030] また、上記最大点伸度は、例えば、上記の方法で作成した多孔質中空糸膜において、最大点伸度が１２０％以上であることが好ましく、１５０％以上であることがより好ましい。

最大点伸度は、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度２００ｍｍ／分の条件下で試験片の破断時の伸び量を測定し、チャック間５０ｍｍを基準にして最大点の伸び率より求めた値である。

[0031] 本発明のフルオロポリマー（Ａ）は、高分子多孔質膜の材料として好適である。

上記フルオロポリマー（Ａ）を用いた高分子多孔質膜としては、例えば、平膜や中空糸膜が例示できる。

そして、上記フルオロポリマー（Ａ）を材料とした高分子多孔質膜は、飲料水製造、浄水処理、排水処理などの水処理に用いられる精密濾過膜や限外濾過膜として好適である。また、超純水製造分野においては、イオン排除性を高め、得られる純水の純度を高めるための荷電性多孔質膜として用いること

もできる。上記フルオロポリマー（Ａ）は親水性が高いため、水処理用の高分子多孔質膜として特に好適である。

[0032] また、上記高分子多孔質膜は、医療分野、食品分野、電池分野等においても好適に使用できる。

医療分野においては、血液浄化、特に、腎機能を代用するための血液透析、血液濾過、血液濾過透析等の体外循環による血中老廃物の除去を目的とした血液浄化用膜として上記高分子多孔質膜を用いることができる。

食品分野においては、発酵に用いた酵母の分離除去や、液体の濃縮を目的として上記高分子多孔質膜を用いることができる。

電池分野においては、電解液は透過できるが電池反応で生じる生成物は透過できないようにするための電池用セパレーターや、高分子固体電解質の基材として上記高分子多孔質膜を用いることができる。

[0033] 次に、本発明のフルオロポリマーの製造方法について説明する。

本発明のフルオロポリマーの製造方法は、上記フルオロポリマー（Ａ）を製造する方法であって、ビニリデンフルオライド単位及びテトラフルオロエチレン単位からなるフルオロポリマー（以下、フルオロポリマー（Ａ′）ともいう）に、水、及び／又は、炭素数１～８のアルコールの存在下でアルカリ処理を施すことを特徴とする。

本発明の製造方法によれば、本発明のフルオロポリマー（Ａ）を好適に製造することができる。本発明のフルオロポリマー（Ａ）は、上記製造方法により得られたものであることが好ましい。

[0034] （１）まず、ビニリデンフルオライド単位及びテトラフルオロエチレン単位からなるフルオロポリマー（Ａ′）について説明する。

上記フルオロポリマー（Ａ′）は、従来公知の方法で製造することができ、例えば、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法によって製造することができるが、工業的に実施が容易である点で、乳化重合又は懸濁重合により製造することが好ましい。

[0035] 上記の重合においては、重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤、及び、溶媒

を使用することができ、それぞれ従来公知のものを使用することができる。

[0036] 上記溶媒としては、重合方法により適宜定めればよく、例えば、水、水とアルコールとの混合溶媒、含フッ素溶媒等が挙げられる。

[0037] 上記重合開始剤としては、例えば、油溶性ラジカル重合開始剤、水溶性ラジカル重合開始剤等を使用できる。

[0038] 上記界面活性剤としては、公知の界面活性剤が使用でき、例えば、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が使用できる。なかでも、含フッ素アニオン性界面活性剤が好ましく、エーテル結合性酸素を含んでもよい（すなわち、炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい）、炭素数４～２０の直鎖又は分岐した含フッ素アニオン性界面活性剤がより好ましい。

[0039] 上記連鎖移動剤としては、例えば、エタン、イソペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族類；アセトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；メチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のハロゲン化炭化水素などがあげられる。添加量は用いる化合物の連鎖移動定数の大きさにより変わりうるが、通常重合溶媒に対して０．００１～１０質量％の範囲で使用される。

[0040] 重合温度としては特に限定されず、０～１００℃であってよい。重合圧力は、用いる溶媒の種類、量及び蒸気圧、重合温度等の他の重合条件に応じて適宜定められるが、通常、０～９．８ＭＰａＧであってよい。

[0041] 上記フルオロポリマー（Ａ′）はこのような方法により製造することができるが、勿論、本発明の製造方法においては、上記フルオロポリマー（Ａ′）として市販品を使用することもできる。

上記フルオロポリマー（Ａ′）の市販品としては、例えば、ダイキン工業社製のネオフロンＶＴ５０、ＶＰ５０、ＶＴ１００、ＶＰ１００、ＶＰ１０１、ＶＰ１００Ｘ等が挙げられる。

[0042] 上記フルオロポリマー（Ａ′）は、ビニリデンフルオライド単位／テトラフルオロエチレン単位のモル比は特に限定されず、後工程を経て製造するフルオロポリマー（Ａ）の各単位の構成比率（ＶｄＦ単位／ＴＦＥ単位／式（１）単位）を考慮して適宜選択すれば良いが、通常、５０～９０／５０～１０であることが好ましい。

ＶｄＦ単位が少なすぎると、後述するアルカリ処理工程において反応性が低下し、ＴＦＥ単位が１０％以上になると、アルカリ処理工程において、脱フッ酸反応とアルコール付加反応が適度に起こり、優れた親水性と機械的強度とを備えたフルオロポリマー（Ａ）を製造するのに好適だからである。

[0043] さらに、上記フルオロポリマー（Ａ′）は、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）で測定される表面上のＣ－Ｆ結合のＣ－Ｈ結合に対する比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）が、１．２以上であることが好ましい。

また、上記フルオロポリマー（Ａ′）は、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）で測定される表面上のＯ元素含有量のＦ元素含有量に対する比率（Ｏ／Ｆ）が０．０５０未満である（Ｏ元素のピークが検出されない場合も含む）ことが好ましい。

[0044] （２）本発明の製造方法では、上記フルオロポリマー（Ａ′）に、水、及び／又は、炭素数１～８のアルコールの存在下でアルカリ処理を施す工程（以下、アルカリ処理工程ともいう）を行う。

本工程では、固体又は液体のアルカリを水、及び／又は、炭素数１～８のアルコールに溶解したアルカリ処理溶液に上記フルオロポリマー（Ａ′）を浸漬する、上記アルカリ処理溶液を上記フルオロポリマー（Ａ′）に塗布する等、上記アルカリ処理溶液と上記フルオロポリマー（Ａ′）とを接触させることにより行う。

[0045] 上記アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、あるいはアルカリ金属又はアルカリ土類金属アルコキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの有機アミン類等が挙

げられる。

[0046] 上記アルコールとしては、炭素数１～８のアルコールであれば特に限定されず、製造するフルオロポリマー（Ａ）に含まれる上記式（１）単位の構造を考慮して適宜選択すれば良い。メタノール、エタノール等の炭素数が少ないアルコールの方が、フルオロポリマー（Ａ′）との反応性が高い傾向があり、その反応性も考慮して、アルコールを選択すれば良い。また、２種類以上のアルコールを同時に用いてもよい。

[0047] 上記アルカリ処理溶液のアルカリ濃度は特に限定されないが、例えば、アルカリとして水酸化ナトリウムを用いる場合には、０．０１～８Ｎのアルカリ処理溶液を使用すればよい。

[0048] 上記アルカリ処理溶液が、水及び上記アルコールをともに含有する場合、両者の体積比は任意であるが、例えば、３０～７０／７０～３０程度であることが好ましい。

[0049] 本工程で、上記フルオロポリマー（Ａ）を上記アルカリ処理溶液に浸漬する場合、浸漬時間や浸漬温度は特に限定されず、目的とするフルオロポリマー（Ａ）の構造式によって、適宜選択されるが、通常、５～７０℃の溶液に、数分～数日間程度浸漬させればよい。

[0050] また、本発明の製造方法では、上記アルカリ処理工程において、フルオロポリマー（Ａ′）を膨潤させたり、溶媒に溶解させたりしてもよい。フルオロポリマー（Ａ′）を膨潤又は溶解させることで、アルカリ溶液との反応性を高めることができる。

[0051] フルオロポリマー（Ａ′）を膨潤または溶解させる溶媒としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、リン酸トリメチル等の低級アルキルケトン、エステル、アミド等およびその混合溶媒が挙げられる。

[0052] 上記アルカリ処理工程終了後、水、または必要に応じて酸性の水で洗浄し、フルオロポリマー（Ａ）を得る。フルオロポリマー（Ａ′）を膨潤又は溶解

させた場合は、必要に応じて再沈殿等の操作を行い、フルオロポリマー（Ａ）の精製を行うことが好ましい。

[0053] 本発明のフルオロポリマーの製造方法では、本アルカリ処理工程を経ることより、上記フルオロポリマー（Ａ′）が有するＶｄＦ単位の一部が、脱フッ酸反応の後、水又はアルコールが付加することにより上記式（１）単位に置換され、フルオロポリマー（Ａ）を得ることができる。

[0054] フルオロポリマー（Ａ′）中に、適度な割合でビニリデンフルオライド単位とテトラフルオロエチレン単位が共存することにより、脱フッ酸反応の後に、水又はアルコールの付加反応が速やかに進行する。また、アルコール存在下では、より付加反応が進行しやすくなる。そのため、このような製造方法で製造することにより、脱フッ酸反応により生じる二重結合が、フルオロポリマー（Ａ）内に残りにくくなり、溶剤溶解性を損なわず、機械的強度と親水性を兼ね備えたポリマーを得ることができる。

[0055] また、本発明のフルオロポリマーの製造方法では、上記フルオロポリマー（Ａ′）におけるＶｄＦ単位とＴＦＥ単位とのモル比、上記アルカリ処理溶液におけるアルカリ濃度や溶液の組成、上記アルカリ処理溶液に浸漬する際の浸漬時間や浸漬温度等を適宜選択することより、ＶｄＦ単位、ＴＦＥ単位及び上記式（１）単位のモル比等、製造するフルオロポリマー（Ａ）の構造を制御することができる。

[0056] 本発明のフルオロポリマーの製造方法によれば、このように上記フルオロポリマー（Ａ）を好適に製造することができる。

[0057] 上述した通り、本発明のフルオロポリマー（Ａ）は、高分子多孔質膜の材料として好適である。

そこで、上記フルオロポリマー（Ａ）を用いた高分子多孔質膜の製造方法について、以下簡単に説明する。

[0058] 上記フルオロポリマー（Ａ）を用いた高分子多孔質膜を製造する方法としては、例えば、フルオロポリマー（Ａ）を多孔質膜状に成形する方法や、まず、上記フルオロポリマー（Ａ′）を多孔質膜状に成形し、得られた成形物に

対して、本発明の製造方法における上記アルカリ処理工程と同様の処理を施す方法等が挙げられる。

また、目的に応じて、フルオロポリマー（Ａ）を多孔質膜状に成形した後、得られた多孔質膜に上記アルカリ処理工程と同様の処理を施してもよい。

[0059] 上記フルオロポリマー（ＡまたはＡ′）を多孔質膜状に成形する方法としては、例えば、相分離法、溶融抽出法、蒸気凝固法、延伸法、エッチング法、高分子シートを焼結することにより多孔質膜とする方法、気泡入りの高分子シートを圧潰することにより多孔質膜を得る方法、エレクトロスピニングを用いる方法等が挙げられる。これらのなかでは、細孔サイズの制御が容易であることから相分離法が好ましい。相分離法としては、例えば、熱誘起相分離法（ＴＩＰＳ）、非溶媒誘起相分離法（ＮＩＰＳ）等が挙げられる。

[0060] 非溶媒誘起相分離法は、三次元網目状構造が比較的生成しやすいことから、非溶媒誘起相分離法で作製された多孔質膜は機械的強度が強く、また、非対称構造の膜作製に好適に用いられる。

熱誘起相分離法で作製された多孔質膜は、球状構造が比較的生成しやすいことから、透水性に優れる傾向があり、また、製膜時のポリマー溶液の濃度を高くすることで機械的強度を向上させることができる。

よって、上記フルオロポリマー（ＡまたはＡ′）を多孔質膜状に成形する場合には、これらを考慮して膜の作製方法を選択することが好ましい。

なお、上記フルオロポリマー（ＡまたはＡ′）を多孔質膜状に成形する場合、熱誘起相分離法と非溶媒誘起相分離法とを併用してよい。

実施例

[0061] 以下、本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

また、以下の実施例では、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）、ＮＭＲ（核磁気共鳴法）による測定を下記の測定条件で行った。

[0062] 〔ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）による表面測定〕

フルオロポリマーを多孔質膜状に成形し、得られた成形物の表面をＸＰＳ（

Ｘ線光電子分光法）により下記の方法で測定した。

測定には、ＥＳＣＡ３４００（ＳＨＩＭＡＤＺＵ社製）を用いた。線源にＭｇＫα線（１２５３．６ｅＶ）を使用し、測定領域直径約３ｍｍ、検出深さ約７ｎｍ（光電子取出角９０°）の条件下で測定を行った。

〔比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）〕

ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）測定によって得られる値を用いて、以下の方法で算出する。

比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）＝ａ／ｂ

ａ：Ｃ－Ｆ結合由来の原子間の結合エネルギー（２９２．４ｅＶ）のピーク面積値

ｂ：Ｃ－Ｈ結合由来の原子間の結合エネルギー（２８６．０及び２８７．８ｅＶ）のピーク面積値

〔比率（Ｏ／Ｆ）〕

ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）測定によって得られる値を用いて、以下の方法で算出する。

比率（Ｏ／Ｆ）＝Ａ／Ｂ

Ａ：Ｏ元素のピーク面積値

Ｂ：Ｆ元素のピーク面積値

〔Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量〕

ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）測定によって得られる値を用いて、以下の方法で算出する。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量＝α／β

α：Ｃ－Ｏ結合由来の原子間の結合エネルギー（２９０．１ｅＶ）のピーク面積値

β：Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合由来の原子間の全結合エネルギー（２８０．０～３００．０ｅＶ）のピーク面積値

[0063] 〔ＮＭＲ（核磁気共鳴法）によるフルオロポリマーの組成の測定〕

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（核磁気共鳴法）測定には、ＪＮＭ－ＥＸ２７０（ＪＥＯＬ社製：２７０ＭＨｚ）を用いた。溶媒は重アセトンを用いた。

[0064] 〔膜表面の水の静的接触角〕

最表面の平均孔径が０．０１～０．１μｍである多孔質膜を作製し、その多孔質膜が充分に乾燥した状態においての、上記水の静的接触角（２５℃）を、ＤｒｏｐＭａｓｔｅｒ７０１（協和界面化学社製）を用いて、純水を測定溶媒として測定した。

[0065] 〔純水透過係数〕

純水透過係数は、温度２５℃で、イオン交換水を窒素で０．０１ＭＰａ以上に加圧し、作製した中空糸膜でろ過することで求めた。

純水透過係数〔m^3／m^2／ｓ／Ｐａ〕＝（透過水量）／（膜面積）／（透過時間）／（評価圧力）

[0066] 〔微粒子阻止率〕

微粒子阻止率は、粒径が制御されたポリスチレンラテックス微粒子をイオン交換水にて１００ｐｐｍ程度に希釈した分散溶液を評価原液としてろ過し、次式にて求めた。

微粒子阻止率％＝（（評価原液吸光度）－（透過液吸光度））／（評価原液吸光度）×１００

[0067] 〔最大点破断強度〕

最大点破断強度は、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度２００ｍｍ／分の条件下で試験片の破断強度を測定し、引張試験前の断面積を単位測定面積として求めた。

[0068] 〔最大点伸度〕

最大点伸度は、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度２００ｍｍ／分の条件下で試験片の破断強度を測定し、チャック間５０ｍｍを基準にして最大点の伸び率より求めた。

[0069] 〔実施例１〕

ナスフラスコに、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体（ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン＝８０／２０〔モル比〕）２．６０ｇ、ＮａＯＨ２．７８ｇ、純水３５ｍｌ、エタノール３５ｍｌを入れ、室温にて１７日間攪拌した。

[0070] デカンテーションにてアルカリ溶液を除去し、共重合体が中性になるまで、純水で洗浄を繰り返した。真空乾燥器にて、乾燥させることで、目的とするフルオロポリマー（Ａ）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（重アセトン）：δ＝１．２７（ｂｒ，－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_3$），２．４１（ｂｒ，－ＣＨ$_2$－ＣＦ（ＯＲ）－），３．２３（ｂｒ，－ＯＨ，－ＣＨ$_2$－ＣＦ$_2$－，－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_3$，－ＣＨ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－ＣＨＦ－），３．８５（ｂｒ，－ＣＨ（ＯＨ）－ＣＨＦ－），４．１４（ｂｒ，－ＣＨ（ＯＲ）－ＣＨＦ－）ｐｐｍ；Ｒ＝Ｈ，ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$．

ＶｄＦ単位／ＴＦＥ単位／式（１）単位＝７１．９／２０．０／８．１（モル比）

[0071] 〔実施例２〕

ナスフラスコに、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体（ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン＝６３／３７〔モル比〕）２．３６ｇ、ＮａＯＨ２．７６ｇ、純水３５ｍｌ、エタノール３５ｍｌを入れ、室温にて９日間攪拌した。

[0072] デカンテーションにてアルカリ溶液を除去し、共重合体が中性になるまで、純水で洗浄を繰り返した。真空乾燥器にて、乾燥させることで、目的とするフルオロポリマー（Ａ）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（重アセトン）：δ＝１．３１（ｂｒ，－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_3$），２．５４（ｂｒ，－ＣＨ$_2$－ＣＦ（ＯＲ）－），３．２３（ｂｒ，－ＯＨ，－ＣＨ$_2$－ＣＦ$_2$－，－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_3$，－ＣＨ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－ＣＨＦ－），３．９２（ｂｒ，－ＣＨ（ＯＨ）－ＣＨＦ－），４．１５（ｂｒ，－ＣＨ（ＯＲ）－ＣＨＦ－）ｐｐｍ；Ｒ＝Ｈ，ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$．

ＶｄＦ単位／ＴＦＥ単位／式（１）単位＝５９．２／３７．０／３．８（モ

ル比）

[0073] 得られたフルオロポリマー（Ａ）２．２重量％、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体（ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン＝８０／２０〔モル比〕）１５．８重量％、ジメチルホルムアミド８２．０重量％を２５℃で混合しポリマー溶液とした。このポリマー溶液を、ガラス板上にアプリケーター（２０３μｍ）を用いて塗布し、直ちに２５℃の水凝固浴中に５時間浸漬し平膜の多孔質膜を得た。この多孔質膜を十分に乾燥し、膜表面の水の静的接触角を測定したところ、８３°であった。

[0074] 〔比較例１〕

ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体（ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン＝８０／２０〔モル比〕）１８．０質量％、ジメチルアセトアミド８２．０質量％を２５℃で混合し、ポリマー溶液を得た。このポリマー溶液を、ガラス板上にアプリケーター（２０３μｍ）を用いて塗布し、直ちに２５℃の水凝固浴中に５時間浸漬し平膜の多孔質膜を得た。この多孔質膜を十分に乾燥し、膜表面の水の静的接触角を測定したところ、１００°であった。

[0075] 〔比較例２〕

ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロエチレン共重合体（ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロエチレン＝６０／３８／２〔モル比〕）１８．０質量％、ジメチルアセトアミド８２．０質量％を２５℃で混合し、ポリマー溶液を得た。このポリマー溶液を、ガラス板上にアプリケーター（２０３μｍ）を用いて塗布し、直ちに２５℃の水凝固浴中に５時間浸漬し平膜の多孔質膜を得た。この多孔質膜を十分に乾燥し、膜表面の水の静的接触角を測定したところ、１０９°であった。

[0076] 〔比較例３〕

ポリフッ化ビニリデン（ダイキン工業社製）１８．０質量％、ジメチルアセトアミド８２．０質量％を２５℃で混合し、ポリマー溶液を得た。このポリ

マー溶液を、ガラス板上にアプリケーター（２０３μｍ）を用いて塗布し、直ちに２５℃の水凝固浴中に５時間浸漬し平膜の多孔質膜を得た。この多孔質膜を十分に乾燥し、膜表面の水の静的接触角を測定したところ、１１２°であった。

[0077] 〔実施例３〕

実施例２で合成したフルオロポリマー２．２重量%、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体（ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン＝８０／２０〔モル比〕）１５．８重量%、ジメチルホルムアミド７５．０重量%、Ｔｗｅｅｎ４０　２．２重量%、水４．７重量%を２５℃で混合しポリマー溶液とした。このポリマー溶液を二重管式口金から、内部液としてイオン交換水を同伴させながら吐出し、イオン交換水中にて固化した。得られた中空糸膜は、外径０．９３ｍｍ、内径０．７０ｍｍであった。２５℃での純水透過係数は、５．８×１０$^{-9}$［ｍ^{3}／ｍ^{2}／Ｐａ／ｓ］であり、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８%以上であった。最大点破断強度は１．０ＭＰａ、最大点伸度は１６０%であった。

また、ＸＰＳで測定した成形物表面上の比率（Ｏ／Ｆ）は、０．０５９であり、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は、１．２１であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、２．５２モル%であり、

－ＣＨＸ^{1}－ＣＸ^{2}（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数２のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

[0078] 〔実施例４〕

ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体（ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン＝８０／２０〔モル比〕）２３重量%とジメチルホルムアミド６８重量%、水６重量%、Ｔｗｅｅｎ４０　３重量%を２５℃で混合しポリマー溶液とした。

このポリマー溶液を二重管式口金から、内部液としてイオン交換水を同伴させながら吐出し、イオン交換水中にて固化し中空糸膜状の成形物を得た。

得られた中空糸膜状の成形物は、外径０．９５ｍｍ、内径０．７９ｍｍであった。

この中空糸多孔質膜を、１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に２４時間浸漬させることで、アルカリ処理を行った。純水透過係数は１．９×１０$^{-9}$［ｍ^3／ｍ^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、最大点破断強度は５．１ＭＰａ、最大点伸度は３３０％、比率（Ｏ／Ｆ）は０．０８７、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．９４であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、２．９５モル％であり、

－ＣＨＸ^1－ＣＸ^2（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数２のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

［0079］〔比較例４〕

アルカリ処理を行わないことを除いては、実施例４と同様に、多孔質中空糸膜を作成した。

２５℃での純水透過係数は、７．３×１０$^{-10}$［ｍ^3／ｍ^2／Ｐａ／ｓ］であり、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上であった。最大点破断強度は３．２ＭＰａ、最大点伸度は４１０％であった。

また、ＸＰＳで測定した成形物表面上のＯ元素含有量のＦ元素含有量に対する比率（Ｏ／Ｆ）は、０．０４４であり、Ｃ－Ｆ結合のＣ－Ｈ結合に対する比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は、１．２８であった。Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、０．７０モル％以下であった。

［0080］〔実施例５－１～５－４〕

ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体（ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン＝８０／２０〔モル比〕）１８．０重量％とジメチルホルムアミド７９．６重量％、Ｔｗｅｅｎ４０　２．４重量％を２５℃で混合しポリマー溶液とした。このポリマー溶液を二重管式口金から、内部液としてイオン交換水を同伴させながら吐出し、イオン交換水中にて固化した。得られた中空糸膜は、外径１．０２ｍｍ、内径０．７９ｍｍであった。

[0081] 次に、上記の工程で得た中空糸多孔質膜に、下記の条件でアルカリ処理を行った。

実施例５－１：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に２４時間浸漬。

実施例５－２：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に４８時間浸漬。

実施例５－３：１Ｎ　ＮａＯＨの水溶液（アルカリ処理溶液）に４８時間浸漬。

実施例５－４：１Ｎ　ＮａＯＨのイソプロパノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に４８時間浸漬。

[0082] 得られた中空糸多孔質膜の物性は、以下の通りであった。

実施例５－１：純水透過係数は３．８×１０$^{-10}$［ｍ^3／ｍ^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、最大点破断強度は１．３ＭＰａ、最大点伸度は３５０％、比率（Ｏ／Ｆ）は０．０６０、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は１．０５であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、２．００モル％であり、

－ＣＨＸ^1－ＣＸ^2（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数２のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

実施例５－２：純水透過係数は４．１×１０$^{-10}$［ｍ^3／ｍ^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、比率（Ｏ／Ｆ）は０．１０５、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．８０であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、５．４６モル％であり、

－ＣＨＸ^1－ＣＸ^2（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数２のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

実施例５－３：純水透過係数は２．９×１０$^{-10}$［ｍ^3／ｍ^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、比率（Ｏ／Ｆ）は０．０９９、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．８８であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、１．５４モル％であり、

－ＣＨＸ^1－ＣＸ^2（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子である。）の単位が生成したことが確認された。

実施例５－４：純水透過係数は２．８×１０$^{-10}$［ｍ^3／ｍ^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、比率（Ｏ／Ｆ）は０．０６１、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は１．０８であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、２．６０モル％であり、

－ＣＨＸ^1－ＣＸ^2（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数３のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

実施例５－１～５－４において、膜の劣化は見られなかった。

［0083］〔比較例５〕

アルカリ処理を行わないことを除いては、実施例５と同様に、多孔質中空糸膜を作成した。

２５℃での純水透過係数は、２．６×１０$^{-10}$［ｍ^3／ｍ^2／Ｐａ／ｓ］であり、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上であった。最大点破断強度は１．４ＭＰａ、最大点伸度は４１０％であった。

また、ＸＰＳで測定した成形物表面上のＯ元素含有量のＦ元素含有量に対する比率（Ｏ／Ｆ）は、０．０４４であり、Ｃ－Ｆ結合のＣ－Ｈ結合に対する比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は、１．２０であった。Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、０．７０モル％以下であった。

［0084］〔実施例６－１～６－３〕

ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体（ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン＝６３／３７〔モル比〕）１８．０重量％とジメチルホルムアミド７９．６重量％、Ｔｗｅｅｎ４０　２．４重量％を２５℃で混合しポリマー溶液とした。

このポリマー溶液を二重管式口金から、内部液としてイオン交換水を同伴させながら吐出し、イオン交換水中にて固化し中空糸膜状の成形物を得た。

得られた中空糸膜状の成形物は、外径０．９４ｍｍ、内径０．７５ｍｍであった。

［0085］次に、上記の工程で得た中空糸多孔質膜に、下記の条件でアルカリ処理を行った。

実施例６－１：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に２４時間浸漬。

実施例６－２：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に４８時間浸漬。

実施例６－３：１Ｎ　ＮａＯＨの水溶液（アルカリ処理溶液）に４８時間浸漬。

［0086］得られた中空糸多孔質膜の物性は、以下の通りであった。

実施例６－１：純水透過係数は５．８×１０$^{-9}$［ｍ^3／ｍ^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、最大点破断強度は１．１ＭＰａ、最大点伸度は３２０％、比率（Ｏ／Ｆ）は０．０９２、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．５４であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、３．４３モル％であり、

－ＣＨＸ^1－ＣＸ^2（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数２のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

実施例６－２：純水透過係数は９．２×１０$^{-9}$［ｍ^3／ｍ^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、比率（Ｏ／Ｆ）は０．１１８、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．６７であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、３．７９モル％であり、

－ＣＨＸ^1－ＣＸ^2（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数２のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

実施例６－３：純水透過係数は５．０×１０$^{-9}$［ｍ^3／ｍ^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、比率（Ｏ／Ｆ）は０．０９４、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．９８であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、３．７０モル％であり、

－ＣＨＸ^1－ＣＸ^2（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子である。）の単位が生成したことが確認された。

また、実施例６－１～６－３で得られた中空糸膜は若干色づく程度であり、

ほとんど変色せず、膜の劣化は見られなかった。

[0087] 〔比較例６〕

アルカリ処理を行わないことを除いては、実施例６と同様に、多孔質中空糸膜を作成した。

２５℃での純水透過係数は、２．０×１０$^{-9}$［m^3／m^2／Ｐａ／ｓ］であり、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上であった。最大点破断強度は１．２ＭＰａ、最大点伸度は３４０％であった。また、ＸＰＳで測定した成形物表面上の比率（Ｏ／Ｆ）は、０．０３３であり、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は、１．７２であった。Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、０．７０モル％以下であった。

[0088] 〔比較例７－１～７－４〕

ポリフッ化ビニリデン（ダイキン工業社製）１８．０重量％とジメチルホルムアミド７９．６重量％、Ｔｗｅｅｎ４０　２．４重量％を２５℃で混合しポリマー溶液とした。

このポリマー溶液を二重管式口金から、内部液としてイオン交換水を同伴させながら吐出し、イオン交換水中にて固化し中空糸膜状の成形物を得た。

得られた中空糸膜状の成形物は、外径１．０３ｍｍ、内径０．８２ｍｍであった。２５℃での純水透過係数は、８．０×１０$^{-10}$［m^3／m^2／Ｐａ／ｓ］であり、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上であった。最大点破断強度は２．０ＭＰａ、最大点伸度は１３０％であった。

また、ＸＰＳで測定した成形物表面上の比率（Ｏ／Ｆ）は、０．０３５であり、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は、１．０１であった。

[0089] 次に、上記の工程で得た中空糸多孔質膜に、下記の条件でアルカリ処理を行った。

比較例７－１：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に２４時間浸漬。

比較例７－２：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水

溶液（アルカリ処理溶液）に４８時間浸漬。

比較例７－３：１Ｎ　ＮａＯＨの水溶液（アルカリ処理溶液）に４８時間浸漬。

比較例７－４：１Ｎ　ＮａＯＨのイソプロパノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に４８時間浸漬。

[0090] 得られた中空糸多孔質膜の物性は、以下の通りであった。

比較例７－１：純水透過係数は８．９×１０$^{-10}$［m^3／m^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、最大点破断強度は１．８ＭＰａ、最大点伸度は９８％、比率（Ｏ／Ｆ）は０．０７９、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．６７であった。

比較例７－２：純水透過係数は１．１×１０$^{-9}$［m^3／m^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、比率（Ｏ／Ｆ）は０．１２５、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．５１であった。

比較例７－３：純水透過係数は９．７×１０$^{-10}$［m^3／m^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、比率（Ｏ／Ｆ）は０．１００、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．６５であった。

比較例７－４：純水透過係数は９．８×１０$^{-10}$［m^3／m^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、（Ｏ／Ｆ）は０．０８３、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．７７であった。

比較例７－１～７－４において、アルカリ処理開始５分程度で茶色に変色し始め、中空糸多孔質膜は茶褐色になった。特に比較例７－２では膜の劣化が激しかった。

[0091] 〔比較例８－１～８－２〕

ポリフッ化ビニリデン（ＫＦ１１００）１８．０重量％とジメチルホルムアミド７９．６重量％、Ｔｗｅｅｎ４０　２．４重量％を２５℃で混合しポリマー溶液とした。このポリマー溶液を二重管式口金から、内部液としてイオン交換水を同伴させながら吐出し、イオン交換水中にて固化した。得られた中空糸膜は、外径０．８９ｍｍ、内径０．７２ｍｍであった。２５℃での純

水透過係数は、７．７×１０$^{-10}$［m^3／m^2／Ｐａ／ｓ］であり、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上であった。最大点破断強度は２．７ＭＰａ、最大点伸度は１２０％であった。

[0092] 次に、上記の工程で得た中空糸多孔質膜に、下記の条件でアルカリ処理を行った。

比較例８－１：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に３０分間浸漬。

比較例８－２：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に４．５時間浸漬。

[0093] 得られた中空糸多孔質膜の物性は、以下の通りであった。

比較例８－１：純水透過係数は６．７×１０$^{-10}$［m^3／m^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、最大点破断強度は２．２ＭＰａ、最大点伸度は１２０％であった。

比較例８－２：純水透過係数は６．５×１０$^{-10}$［m^3／m^2／Ｐａ／ｓ］、５０ｎｍのポリスチレン微粒子の阻止率は９８％以上、最大点破断強度は２．３ＭＰａ、最大点伸度は１１０％であった。

比較例８－１、８－２において、アルカリ処理開始５分程度で茶色に変色し始め、比較例８－２で得られた中空糸多孔質膜は茶褐色であった。

[0094] 〔実施例７－１～７－３〕

実施例５と同様のポリマー溶液を、ガラス板上にアプリケーター（２０３μｍ）を用いて塗布し、直ちに２５℃の水凝固浴中に５時間浸漬し平膜の多孔質膜を得た。この多孔質膜の比率（Ｏ／Ｆ）は０．０４４、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は１．２８であった。Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、０．７０モル％以下であった。

[0095] 次に、上記の工程で得た平膜の多孔質膜に、下記の条件でアルカリ処理を行った。

実施例７－１：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に１０日間浸漬。

実施例７－２：１Ｎ　ＮａＯＨの水溶液（アルカリ処理溶液）に１０日間浸漬。

実施例７－３：１Ｎ　ＮａＯＨのイソプロパノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に１０日間浸漬。

[0096] 得られた平膜の多孔質膜の物性は、以下の通りであった。

実施例７－１：比率（Ｏ／Ｆ）は０．０８１、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．９８であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、４．１２モル％であり、

－ＣＨＸ^{1}－ＣＸ^{2}（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数２のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

実施例７－２：比率（Ｏ／Ｆ）は０．１２８、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．８５であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、４．０３モル％であり、

－ＣＨＸ^{1}－ＣＸ^{2}（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子である。）の単位が生成したことが確認された。

実施例７－３：比率（Ｏ／Ｆ）は０．０８６、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は１．０２であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、２．５７モル％であり、

－ＣＨＸ^{1}－ＣＸ^{2}（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数３のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

実施例７－１～７－３において、平膜の多孔質膜は若干変色したものの薄茶色であり、膜が劣化してぼろぼろになることはなかった。

[0097] 〔実施例８－１～８－３〕

実施例６と同様のポリマー溶液を、ガラス板上にアプリケーター（２０３μｍ）を用いて塗布し、直ちに２５℃の水凝固浴中に５時間浸漬し平膜の多孔質膜を得た。この多孔質膜の比率（Ｏ／Ｆ）は０．０４９、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は１．４４であった。Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、０．７０モル％以下であった。

[0098] 次に、上記の工程で得た平膜の多孔質膜に、下記の条件でアルカリ処理を行った。

実施例８－１：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に８日間浸漬。

実施例８－２：１Ｎ　ＮａＯＨの水溶液（アルカリ処理溶液）に８日間浸漬。

実施例８－３：１Ｎ　ＮａＯＨのイソプロパノール／水（５０／５０体積％）の水溶液（アルカリ処理溶液）に８日間浸漬。

[0099] 得られた平膜の多孔質膜の物性は、以下の通りであった。

実施例８－１：比率（Ｏ／Ｆ）は０．１４８、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．７１であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、４．３２モル％であり、

－ＣＨＸ^{1}－ＣＸ^{2}（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数２のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

実施例８－２：比率（Ｏ／Ｆ）は０．１２８、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．７９であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の

含有量は、２．９２モル％であり、

－ＣＨＸ^{1}－ＣＸ^{2}（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子である。）の単位が生成したことが確認された。

実施例８－３：比率（Ｏ／Ｆ）は０．０９０、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は１．２７であった。

Ｃ－Ｃ結合及びＣとＣ以外の原子との結合の全含有量に対するＣ－Ｏ結合の含有量は、５．８２モル％であり、

－ＣＨＸ^{1}－ＣＸ^{2}（ＯＲ）－

（Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数３のアルキル基のいずれかである。）の単位が生成したことが確認された。

実施例８－１～８－３において、平膜の多孔質膜は若干変色したものの薄茶色であり、膜が劣化してぼろぼろになることはなかった。

[0100] 〔比較例９－１～９－３〕

比較例７と同様のポリマー溶液を、ガラス板上にアプリケーター（２０３μｍ）を用いて塗布し、直ちに２５℃の水凝固浴中に５時間浸漬し平膜の多孔質膜を得た。この多孔質膜の比率（Ｏ／Ｆ）は０．０３５、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は１．０１であった。

[0101] 次に、上記の工程で得た平膜の多孔質膜に、下記の条件でアルカリ処理を行った。

比較例９－１：１Ｎ　ＮａＯＨのエタノール／水（５０／５０体積%）の水溶液（アルカリ処理溶液）に７日間浸漬。

比較例９－２：１Ｎ　ＮａＯＨの水溶液（アルカリ処理溶液）に７日間浸漬。

比較例９－３：１Ｎ　ＮａＯＨのイソプロパノール／水（５０／５０体積%）の水溶液（アルカリ処理溶液）に７日間浸漬。

[0102] 得られた平膜の多孔質膜の物性は、以下の通りであった。

比較例９－１：比率（Ｏ／Ｆ）は０．１５５、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．５７であった。

比較例９－２：比率（Ｏ／Ｆ）は０．２４７、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．２４であった。

比較例９－３：比率（Ｏ／Ｆ）は０．０５９、比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）は０．７９であった。

比較例９－１～９－３において、平膜の多孔質膜は黒色に近い茶褐色になった。特に比較例９－１～９－２では膜の劣化が激しく、ピンセットでつまむだけでぼろぼろに砕けてしまった。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明の新規なフルオロポリマーは、種々の用途に使用することができ、例えば、高分子多孔質膜の材料等として使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] ビニリデンフルオライド単位、テトラフルオロエチレン単位、及び、下記式（１）で表される単位を有することを特徴とするフルオロポリマー。

－ＣＨＸ^{1}－ＣＸ^{2}（ＯＲ）－・・・（１）

（式中、Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、一方が水素原子、他方がフッ素原子であり、Ｒは、水素原子及び炭素数１～８のアルキル基のいずれかである。）

[請求項2] 前記式（１）中のＲは、水素原子、メチル基又はエチル基である請求項１記載のフルオロポリマー。

[請求項3] ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）で測定されるポリマー表面上のＯ元素含有量のＦ元素含有量に対する比率（Ｏ／Ｆ）が０．０５０以上０．１５０未満である請求項１又は２記載のフルオロポリマー。

[請求項4] ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）で測定されるポリマー表面上のＣ－Ｆ結合のＣ－Ｈ結合に対する比率（Ｃ－Ｆ／Ｃ－Ｈ）が０．５０より大きい請求項１、２又は３記載のフルオロポリマー。

[請求項5] 請求項１、２、３又は４記載のフルオロポリマーを製造する方法であって、ビニリデンフルオライド単位及びテトラフルオロエチレン単位からなるフルオロポリマーに、水、及び／又は、炭素数１～８のアルコールの存在下でアルカリ処理を施すことを特徴とするフルオロポリマーの製造方法。

[請求項6] 前記アルコールは、エタノール、又は、メタノールである請求項５記載のフルオロポリマーの製造方法。

[請求項7] 前記ビニリデンフルオライド単位及びテトラフルオロエチレン単位からなるフルオロポリマーは、ビニリデンフルオライド単位／テトラフルオロエチレン単位がモル比で５０～９０／５０～１０である請求項５又は６記載のフルオロポリマーの製造方法。

[請求項8] 請求項１、２、３又は４記載のフルオロポリマーからなることを特徴

とする高分子多孔質膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/065773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F214/22(2006.01)i, *B01D71/34*(2006.01)i, *B01D71/36*(2006.01)i, *C08F8/00*(2006.01)i, *C08F214/26*(2006.01)i, *C08J9/28*(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)
C08F214/22, B01D71/34, B01D71/36, C08F8/00, C08F214/26, C08J9/28

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 01-247448 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 October 1989 (03.10.1989), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 02-502832 A (Allied-Signal Inc.), 06 September 1990 (06.09.1990), entire text & US 5070162 A & US 5137999 A & US 5151477 A & US 5032656 A & US 5135998 A & US 5173556 A & EP 397698 A1 & WO 1989/004847 A1 & DE 3887345 T & DE 3887345 D	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)	28 August, 2012 (28.08.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/065773

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 03-066714 A (Nippon Mektron, Ltd.), 22 March 1991 (22.03.1991), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 58-142905 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 25 August 1983 (25.08.1983), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 11-269225 A (Nippon Mektron, Ltd.), 05 October 1999 (05.10.1999), entire text & US 6329471 B1 & DE 19911726 A & DE 19911726 A1	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６５７７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F214/22(2006.01)i, B01D71/34(2006.01)i, B01D71/36(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08F214/26(2006.01)i, C08J9/28(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F214/22, B01D71/34, B01D71/36, C08F8/00, C08F214/26, C08J9/28

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

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 01-247448 A (旭硝子株式会社) 1989.10.03, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 02-502832 A (アライドーシグナル・インコーポレーテツド) 1990.09.06, 全文 & US 5070162 A & US 5137999 A & US 5151477 A & US 5032656 A & US 5135998 A & US 5173556 A & EP 397698 A1 & WO 1989/004847 A1 & DE 3887345 T & DE 3887345 D	1-8

☑　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 １４．０８．２０１２	国際調査報告の発送日 ２８．０８．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｊ　４６７４ 渡辺　陽子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 03-066714 A（日本メクトロン株式会社）1991.03.22, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 58-142905 A（三菱油化株式会社）1983.08.25, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 11-269225 A（日本メクトロン株式会社）1999.10.05, 全文 & US 6329471 B1 & DE 19911726 A & DE 19911726 A1	1-8