

(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  
2023年7月27日(27.07.2023)

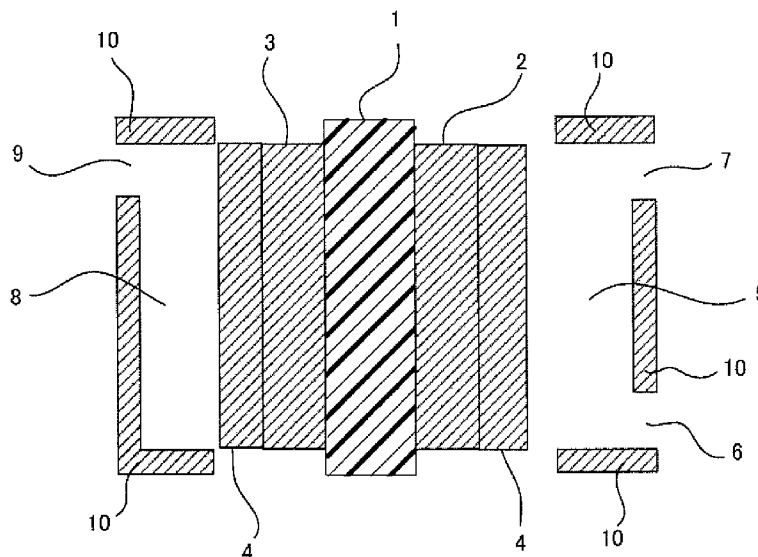


(10) 国際公開番号  
**WO 2023/140330 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C08J 5/04 (2006.01) C02F 1/461 (2023.01)  
B01D 69/00 (2006.01) C08J 9/42 (2006.01)  
B01D 69/10 (2006.01) C25B 9/00 (2021.01)  
B01D 71/26 (2006.01) C25B 13/04 (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001560
- (22) 国際出願日: 2023年1月19日(19.01.2023)
- (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 2022-007461 2022年1月20日(20.01.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 三嶋 祐(MISHIMA, Yu); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 磯村 武範(ISOMURA, Takenori); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 菅田 まさみ(SUGATA, Masami); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 山本 典輝, 外(YAMAMOTO, Noriaki et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 V P O 京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(54) Title: POROUS MEMBRANE, ION EXCHANGE MEMBRANE, WATER ELECTROLYSIS DEVICE, AND PRODUCTION METHOD FOR POROUS MEMBRANE

(54) 発明の名称: 多孔質膜、イオン交換膜、水電解装置、及び多孔質膜の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a porous membrane that has excellent durability, and is suitable as a support for an ion exchange resin; and a porous membrane and an anion exchange membrane that are capable of inhibiting a change in hydrogen gas permeability over time during repetitive use thereof in water electrolysis. The porous membrane contains a polyolefin resin, and has a porosity of 20-80% and a BET specific surface area of at least 40 m<sup>2</sup>/g as calculated by a nitrogen adsorption method. This ion exchange membrane is obtained by filling pores of the porous membrane with an ion exchange resin.

WO 2023/140330 A1

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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, LT, LU, LV, MC, ME, 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))

(57) 要約: 耐久性に優れる多孔質膜であって、イオン交換樹脂の支持体に好適な多孔質膜を提供し、かつ、水電解での繰り返し使用時において、経時による水素ガスの透過度の変化を抑制できる、多孔質膜、および陰イオン交換膜を提供する。ポリオレフィン系樹脂を含み、窒素吸着法により求めたBET比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、空隙率が20%以上80%以下である多孔質膜、および、該多孔質膜の細孔に、イオン交換樹脂が充填されてなる、イオン交換膜。

## 明 細 書

発明の名称：

多孔質膜、イオン交換膜、水電解装置、及び多孔質膜の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、多孔質膜、イオン交換膜、水電解装置、及び多孔質膜の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 多孔質膜は、様々な用途で使用されている。例えば、ろ過膜、通気性フィルム、コンデンサー用セパレーター、リチウムイオン電池等のセパレーター、燃料電池の支持体（母材）等、様々な用途に使用されている。

[0003] 前記の用途の中でも、多孔質膜を支持体とし、該多孔質膜の細孔（空隙）にイオン交換樹脂を充填したイオン交換膜は、充填するイオン交換樹脂によって、固体燃料電池用の膜、又は水電解用、若しくはアルカリ水電解用の膜に使用することができる。

[0004] 以上の通り、多孔質膜は、ろ過・分別を目的としたものから、セパレーター用途、さらには、燃料電池用途まで幅広く利用されている。

[0005] 耐熱性・耐久性の高い多孔質膜として、融点等の高いオレフィン系樹脂を多孔質膜とする開発が行われている。例えば、融点が200℃以上であるポリメチルペンテン樹脂からなる多孔質膜の開発が進められている（特許文献1参照）。特許文献1に記載された多孔質膜は、コンデンサー用セパレーターとして好適に使用できる、耐久性の優れたものである。このポリメチルペンテン樹脂からなる多孔質膜は、耐久性・耐熱性に優れるため、コンデンサー用セパレーター以外の用途でも使用可能であると考えられる。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-224915号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

- [0007] 前記の通り、多孔質膜は、様々な用途で使用されている。その中でも、以下の用途が注目されている。近年、石油エネルギーに代わるものとして、水素を利用することが強く望まれている。そのため、水素の製造方法として、水電解技術の開発が盛んに検討されている。中でも、陰イオン交換膜を用いた水電解技術においては、以下のメリットがある。
- [0008] 陰イオン交換膜を用いた水電解技術では、反応場がアルカリ性となる。そのため、該水電解の技術では、安価な非貴金属触媒を利用できる。その他、使用する部材にステンレス鋼などの安価な金属が利用できる。このような技術においては、カソード側で水を消費しながら水素を取り出す仕様となる。
- [0009] 該水電解の技術において使用される陰イオン交換膜は、ハンドリング性の良さから、多孔質膜を支持体とすることがある。具体的には、少なくとも該多孔質膜の細孔（空隙部）に陰イオン交換樹脂を充填して陰イオン交換膜とする方法である。
- [0010] 前記特許文献1に記載されたポリメチルペンテン樹脂からなる多孔質膜は、このようなイオン交換樹脂の支持体（その孔にイオン交換樹脂を充填してイオン交換膜とするための支持体）としても、十分に使用できることが想定される。
- [0011] しかしながら、本発明者等の検討によれば、ポリメチルペンテン樹脂からなる、従来技術の多孔質膜を単にイオン交換樹脂の支持体、特に、陰イオン交換樹脂の支持体として陰イオン交換膜とした場合には、以下の点で改善の余地があることが分かった。つまり、耐久性・耐熱性の良好なポリメチルペンテン樹脂からなる、従来技術の多孔質膜を支持体とする陰イオン交換膜を水電解等の用途に用いた場合には、繰返し使用時に改善の余地があることが分かった。具体的には、繰返し使用時において、ガスの透過度（具体的には水素の透過度）が高くなり、カソード側での水素取出し効率が低下する傾向にあり、改善の余地があった。
- [0012] したがって、本発明の目的は、耐久性に優れた多孔質膜を提供することに

ある。そして、イオン交換樹脂の支持体、特に、陰イオン交換樹脂の支持体として使用し、水電解等の技術に用いた場合であっても、繰返し使用が可能な多孔質膜を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者等は、上記課題を解決するため、鋭意検討を行った。その結果、特定の空隙率を有し、BET比表面積が大きい細孔を有する、すなわち、比較的小さな細孔を有する、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜が上記課題を解決できることを見出し、以下の本発明を完成するに至った。
- [0014] [1] ポリオレフィン系樹脂を含み、窒素吸着法によるBET比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、空隙率が20%以上80%以下である多孔質膜。
- [2] 窒素吸着法による細孔径分布曲線において、最大ピークを有する細孔直径が100nm以下に存在する、[1]に記載の多孔質膜。
- [0015] [3] 窒素吸着法による細孔径分布曲線において、100nm以下の直径を有する細孔の細孔容積の合計割合が、全細孔容積の80%以上を占める、[1]又は[2]に記載の多孔質膜。
- [4] 窒素吸着法による平均細孔直径が80nm以下である、[1]乃至[3]の何れかに記載の多孔質膜。
- [0016] [5] 前記ポリオレフィン系樹脂が、ポリメチルペンテン樹脂およびポリプロピレン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む、[1]乃至[4]の何れかに記載の多孔質膜。
- [6] 厚みが10~200 $\mu\text{m}$ である、[1]乃至[5]の何れかに記載の多孔質膜。
- [0017] [7] 前記多孔質膜中において、前記ポリメチルペンテン樹脂が占める割合が、95質量%以上である、[5]に記載の多孔質膜。
- [8] [1]乃至[7]の何れかに記載の多孔質膜と、前記多孔質膜の細孔に充填されたイオン交換樹脂とを含む、イオン交換膜。
- [0018] [9] 前記イオン交換樹脂が陰イオン交換樹脂である、[8]に記載のイオン交換膜。

[10] [8] 又は [9] に記載のイオン交換膜を備える、水電解装置。  
[0019] [11] ポリオレフィン樹脂及び可塑剤を含む組成物を加熱して、シート状の第1成型体を得る工程、前記第1成型体を、前記ポリオレフィン樹脂の融点よりも70℃以上178℃以下の範囲内で低い温度で延伸して第2成型体を得る工程、前記第2成型体から前記可塑剤を除去する工程、をこの順で含む多孔質膜の製造方法。

[12] 前記第2成型体を得る工程が、前記第1成型体を、2倍以上の縦方向の延伸倍率及び2倍以上の横方向の延伸倍率で2軸延伸して前記第2成型体を得る工程である、[11]に記載の多孔質膜の製造方法。

### 発明の効果

[0020] 本発明によれば、耐久性に優れた多孔質膜を得ることができる。加えて、本発明の多孔質膜は、イオン交換樹脂をその細孔に充填したイオン交換膜として好適に使用できる。特に、特別に制御した細孔を有するため、イオン交換樹脂の支持体として電解用途に使用した場合、繰返し使用が良好となる。その中でも、陰イオン交換樹脂膜（細孔に陰イオン交換樹脂が充填された多孔質膜）を水電解に使用した場合には、繰返し使用した場合であっても、ガスの漏洩割合（水素の透過度）を抑制できる。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例2で得られた多孔質膜の窒素吸着による細孔容積の積分曲線（ $\Sigma V$  vs.  $D$ ）。  
[図2]実施例2で得られた多孔質膜の窒素吸着による細孔径分布曲線（ $dV/d \log D$ ）。  
[図3]多孔質膜の細孔に陰イオン交換樹脂が充填された陰イオン交換膜を使用した水電解装置の概略図。

### 発明を実施するための形態

[0022] 本発明の多孔質膜は、ポリオレフィン系樹脂を含み、窒素吸着法によるBET比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、空隙率が20%以上80%以下である。BET比表面積が比較的大きく、空隙を有することから、本発明の多孔

質膜は、細孔直径の小さな細孔を多く有することを指す。そのため、イオン交換樹脂を充填した場合に、特に優れた効果を発揮するものと考えている。あくまでも推定であるが、以下の通りに考えられる。

[0023] つまり、本発明の多孔質膜は、比較的小さな孔（細孔）を多く有する。そのため、イオン交換樹脂がその細孔（空隙部）に充填された場合、イオン交換樹脂の膨張及び収縮に追随し易くなるものと考えられる。そして、細孔とイオン交換樹脂との間に隙間が生じ難くなるものと考えられる。その結果、繰返し使用時において、ガスの透過度が高くなるのを抑制できると考えられる。

[0024] 次に、陰イオン交換樹脂を充填し、得られた陰イオン交換膜を水電解に利用した場合の例で説明する。陰イオン交換膜を使用した水電解においては、カソード側で水を消費しながら水素を取り出す構造となる。多孔質膜に充填された陰イオン交換樹脂は、通常、水に膨潤し易い。そのため、膜に対して十分に水が供給される場合には、陰イオン交換樹脂が膨潤して、多孔質膜の細孔と十分に密着すると考えられる。しかしながら、繰返しの使用時において、水の量が十分でなくなったり、一度乾燥した状態になると、膨潤していた陰イオン交換樹脂は収縮するものと考えられる。この際、多孔質膜の細孔（直径）が比較的大きいと、陰イオン交換樹脂の収縮に追随できなくなると考えられる。その結果、陰イオン交換樹脂と膜との界面において剥離が発生し、ガスの透過度が高くなるのではないかと推定される。特に、陰イオン交換膜を使用した水電解では、水素を系外に取り出す。そのため、繰返し使用においても、陰イオン交換膜のガス透過度は変化しない（変化しても抑制される）ことが好ましい。本発明の多孔質膜は、比較的小さな細孔を多数有するため、陰イオン交換樹脂の膨張・収縮に追随することができる。そして、ガス透過度（水素透過度）が高くなることを抑制できると考えられる。そのため、本発明の多孔質膜は、イオン交換樹脂の支持体、特に、水電解に使用する、陰イオン交換樹脂の支持体として好適に使用できる。

[0025] 以下、本発明の多孔質膜について詳細に説明する。

[0026] なお、本明細書においては特に断らない限り、数値  $x$  及び  $y$  を用いた「 $x \sim y$ 」という表記は「 $x$ 以上 $y$ 以下」を意味するものとする。かかる表記において数値  $y$  のみに単位を付した場合には、当該単位が数値  $x$  にも適用されるものとする。

[0027] <オレフィン系樹脂>

本発明の多孔質膜は、オレフィン系樹脂を含む。また、本発明の多孔質膜は、オレフィン系樹脂を主成分として含むことが好ましい。さらに、多孔質膜は、オレフィン樹脂のみからなることが好ましい。

ここで、「主成分として含む」とは、多孔質膜全体を基準（100質量%）として、ポリオレフィン系樹脂を、好ましくは50質量%、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、特に好ましくは95質量%以上、最も好ましくは99質量%以上であることを意味する。

オレフィン系樹脂は、機械的強度、化学的安定性、耐薬品性に優れる。具体的な樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘプテン等の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体または共重合体が例示できる。これらオレフィン系樹脂は、市販のものを何ら制限することなく使用することができる。単独種で使用することもできるし、複数種の混合物を使用することもできる。これらの中でも、耐熱性が高いという点から、プロピレンの単独重合体、およびプロピレンを主成分とするプロピレンとエチレンとの共重合体から選ばれるポリプロピレン系樹脂、又は、ポリ4-メチルペンテン-1樹脂、およびポリ3-メチルペンタン-1樹脂から選ばれるポリメチルペンテン樹脂であることが好ましい。

多孔質膜は、耐熱性の観点から、ポリオレフィン系樹脂として、ポリメチルペンテン樹脂を含むことが好ましい。多孔質膜においてポリオレフィン系樹脂が占める割合は、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）により測定できる。

[0028] 前記ポリオレフィン系樹脂の融点は、特に制限されるものではが、得られ

る多孔質膜の耐熱性等を考慮すると、以下の範囲であることが好ましい。具体的には、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上 $250^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $110^{\circ}\text{C}$ 以上 $250^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $140^{\circ}\text{C}$ 以上 $250^{\circ}\text{C}$ 以下であることがさらに好ましく、 $180^{\circ}\text{C}$ 以上 $250^{\circ}\text{C}$ 以下であることが特に好ましい。

[0029] なお、ポリオレフィン系樹脂の融点は、1種の場合には、その樹脂そのものの融点を確認すればよい。複数種類の樹脂を混合して使用する場合には、示差走査熱量計（DSC）により、JIS K 7121に準じた測定方法で求めたポリオレフィン系樹脂の融点を採用すればよい。多孔質膜そのものから融点を分析する場合、配向等の影響をなくするため、該多孔質膜を一旦溶解させたものを測定すればよい。本発明で言う融点は、前記条件で測定した融解熱のピークトップの温度を指す。複数種類の樹脂を使用し、複数のピークが存在する場合には、主成分となる（最も配合割合が多い）結晶性のポリオレフィン系樹脂の融点を基準とするとすればよい。

[0030] <多孔質膜の特性>

本発明の多孔質膜は、以下の物性を満足するものである。窒素吸着法により求めたBET比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、空隙率が20%以上80%以下である。測定は実施例に記載の方法で行った。

[0031] BET比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、小さな孔を数多く有することとなるため、優れた効果を発揮する。特に、イオン交換樹脂の支持体を使用した場合であって、水電解用に繰返し使用した場合であっても、ガス透過度の増加を抑制できる。この効果をより発揮し、工業的な多孔質膜の生産性、およびイオン交換膜としての使用（支持体としての使用）等を考慮すると、BET比表面積は、以下の範囲であることが好ましい。具体的には、BET比表面積は、 $40\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $60\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $60\sim 90\text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましい。なお、このBET比表面積は、下記の実施例に記載の方法で測定した値である。

[0032] 本発明において、多孔質膜の空隙率は20%以上80%以下である。20%未満である場合には、空隙に充填される樹脂が減少し、水電解用途に用いた際のイオン伝導性が悪化するため、好ましくない。80%を超える場合には、イオン交換樹脂の膨張・収縮による体積変化が大きく、陰イオン交換膜の形状を保持できなくなるため、好ましくない。イオン伝導性、陰イオン交換膜の機械的強度等を考慮すると、該空隙率は、20%以上70%以下であることが好ましく、20%以上50%以下であることがより好ましく、20%以上40%以下であることがさらに好ましく、20%以上35%以下が特に好ましい。特に、イオン伝導性、陰イオン交換膜の機械的強度維持しつつ、湿度を変化させて繰返し測定した水素透過度（湿度サイクルによる水素透過度）の変化率を小さくするためには、空隙率は20～35%とすることが好ましい。なお、この空隙率は、下記の実施例に記載の方法で測定した値である。

[0033] 本発明において、多孔質膜は、BET比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、空隙率が20%以上80%以下であれば、その他の物性は特に制限されるものではない。ただし、本発明の多孔質膜が特に優れた効果を発揮するためには、以下の物性を満足することが好ましい。

[0034] すなわち、多孔質膜において、窒素吸着法による細孔径分布曲線において、最大ピークを有する細孔直径が100nm以下に存在することが好ましい。この場合、比較的小さな細孔を有するため、優れた効果を発揮する。特に、イオン交換膜の支持体として使用した場合、繰返し使用時におけるイオン交換樹脂の収縮・膨潤等に細孔がより追随し易くなり、細孔からのイオン交換樹脂の脱離をより少なくできると考えられる。そして、ガスの拡散を抑制できると考えられる。そのため、このような効果を発揮し、さらに、多孔質膜自体の工業的な生産性を考慮すると、細孔直径の最大ピークは、1nm以上100nm以下に存在することが好ましく、10nm以上90nm以下に存在することがより好ましく、20nm以上90nm以下に存在することがさらに好ましく、20nm以上75nm以下に存在することが特に好ましい

。なお、この最大ピークを有する細孔直径は、下記に記載するB J H法で細孔容積 (V) と細孔直径 (D) とを求める。そして、細孔容積 (V) を細孔直径 (D) の対数 ( $\log D$ ) で微分した値 ( $dV/d \log D$ ) を細孔直径 (D) に対してプロットした曲線 (細孔径分布曲線) から求めることができる (図2参照)。

[0035] また、多孔質膜における細孔は、以下の要件を満足することがさらに好ましい。具体的には、細孔直径が100nm以下である細孔の細孔容積の合計割合が、全細孔容積の80%以上となることが好ましい。このような要件を満足することは、空隙が多く、細孔が小さいものが多数存在していることを指す。そのため、特に、イオン交換膜の支持体として使用した場合、繰返し使用時のガスの拡散を抑制できると考えられる。特に、湿度を変化させて繰返し使用する際の水素透過度の変化を少なくすることができる。そのため、細孔直径が100nm以下である細孔の細孔容積の合計割合は、前記効果と、多孔質膜自体の機械的物性を考慮すると、82%以上100%以下であることがより好ましく、85%以上100%以下であることがさらに好ましく、90%以上100%以下であることが特に好ましい。なお、この合計割合は、細孔容積の積分曲線から求めることができる (図1参照)。さらに、上記合計割合は、80%以上であってもよく、95%以上であってもよい。上記合計割合は、100%以下であってもよく、99%以下であってもよく、98%以下であってもよい。

[0036] さらに、多孔質膜がより優れた効果を発揮するためには、平均細孔直径が80nm以下となることが好ましい。この平均細孔直径は、優れた効果、および多孔質膜自体の機械的物性を考慮すると、5nm以上50nm以下であることがより好ましく、10nm以上40nm以下となることがさらに好ましい。平均細孔直径は、15nm以上であってもよく、30nm以下であってもよい。

[0037] なお、本発明の多孔質膜は、前記最大ピークを有する細孔直径、および前記細孔の細孔容積の合計割合が前記範囲を満足することが好ましい。これら

要件を満足する場合には、細孔径分布曲線における細孔直径のピーク（グラフ上の凸部）は、最大ピーク以外にも存在してもよい。この場合、最大ピーク以外のピークは、細孔直径100nm以下に存在することが好ましい。（図2参照）。

[0038] 以上のような細孔は、下記に詳述する多孔質膜の製造条件を調整することにより達成できる。具体的には、使用するポリオレフィン系樹脂の種類、分子量、可塑剤を使用する場合には、その可塑剤の量、種類、膜の製膜条件、具体的には、延伸時の倍率、温度等を調整すればよい。

[0039] 本発明において、多孔質膜の膜厚は、特に制限されるものではない。ただし、イオン交換膜の支持体として好適は性能を発揮するためには、以下の範囲の膜厚であることが好ましい。具体的には、該膜厚は、10~200 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、膜抵抗のより小さい膜を得る観点等から15~170 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。その中でも、イオン交換樹脂の支持体として使用する場合には、イオン交換容量等を十分に確保するために、十分な厚みが必要となる。そのため、強度等との機械的な物性バランスとを考慮すると、多孔質膜の膜厚は、20~150 $\mu\text{m}$ とすることがさらに好ましく、30~100 $\mu\text{m}$ とすることが特に好ましい。

[0040] この他、本発明の多孔質膜は、前記細孔を有し、以下の機械強度を有することが好ましい。具体的には、縦方向（押出成形の場合、機械方向（流れ方向）MD）、および横方向（押出成形の場合、幅方向、TD）の引張弾性率が200MPa以上であることが好ましく、300MPa以上であることがより好ましく、400MPa以上がさらに好ましい。引張弾性率は、高ければ高いほどよいと考えられるが、多孔質膜の工業的な生産を考慮すると、1500MPa以下であることが好ましく、1400MPaであることがより好ましい。また、引張強度は、MD、TD共に、下限が、好ましくは5MPa以上、より好ましくは8MPa以上であり、上限は特に限定されないが、好ましくは100MPa以下、より好ましくは80MPa以下であり、さらに好ましくは70MPa以下である。その他、多孔質膜の破断伸びは、下限

が、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上であり、上限は特に限定されないが、好ましくは400%以下、より好ましくは150%以下である。

[0041] これらの機械物性も細孔と同じく、使用する材料、各材料の配合割合、製膜条件により調整できる。

[0042] <多孔質膜の製造方法>

本発明において、多孔質膜は、公知の方法で製造できる。具体的には以下の(i)～(iii)工程を実施することにより、製造することが好ましい。

[0043] (i)工程；先ず、オレフィン系樹脂と可塑剤と混練して、これらを含む組成物を製造する。

[0044] (ii)工程；得られた組成物を公知の方法によりシート化する。

[0045] (iii)工程；シート化したものから可塑剤を除去する。

[0046] (i)工程においては、公知の方法で組成物を製造する。具体的には、オレフィン系樹脂及び可塑剤の融点以上の温度において、オレフィン系樹脂と可塑剤とを熔融混練すればよい。混練温度が高すぎると樹脂の劣化を招く恐れがあるため、例えばオレフィン系樹脂の融点+10℃～+50℃の範囲で実施することができる。可塑剤の使用量は、目的とする多孔質膜の特性によって適宜決定すればよいが、オレフィン系樹脂100質量部に対して、可塑剤を50～200質量部使用することが好ましく、60～140質量部使用することがより好ましく、70～130質量部使用することがさらに好ましく、80～120質量部使用することが特に好ましい。該組成物には、その他、結晶核剤等を含ませることもできる。

[0047] 本発明において、可塑剤を使用する場合、その可塑剤は、特に制限されるものではなく、上記したポリオレフィン系樹脂と十分に混合できるものであればよい。具体的には、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ビス-2-エチルヘキシルなどの芳香族カルボン酸エステル、流動パラフィン等の脂肪族炭

化水素等が挙げられる。中でも、芳香族カルボン酸エステルが好ましい。これらは、単独でも、複数種類を混合して使用することができる。

[0048] (i i) 工程においては、(i) 工程で得られた組成物を、公知の方法でシート化する。シート化する方法としては、特に制限されるものではないが、Tダイを備えた押出機による製膜、インフレ機を用いた製膜、プレス成形等を用いたシート化を採用することができる。

[0049] (i i i) 工程においては、オレフィン系樹脂には貧溶媒であり、可塑剤には良溶媒となる溶媒中に、可塑剤を含む膜を含浸させて、可塑剤を除去することにより、多孔質膜とする。なお、(i i) 工程で未延伸のシートを準備し、(i i i) 工程で可塑剤を除去した後、2軸延伸することもできる。

[0050] (i v) (i i i) 工程の後には、得られた多孔質膜を熱処理する（一定の温度範囲下に多孔質膜を放置する）こともできる。

[0051] 本発明において、多孔質膜の製造方法は、特に制限されるものではない。具体的には、使用する材料の種類、配合割合、およびその製膜方法を調整して、特定の要件を満足する本発明の多孔質膜を製造すればよい。すなわち、例えば、異なる製膜機を使用して得られたシート化したものから、同じ特性を有する多孔質膜を製造しようとする場合には、使用するオレフィン系樹脂の特性（分子量、分子量分布等）、可塑剤の配合量、延伸倍率、延伸温度等を調整してやればよい。そのような条件の違いの中でも、本発明の多孔質膜の特徴的な部分の1つである、細孔直径が比較的小さいものを製造するためには、比較的低温下でシートを延伸することが好ましい。また、この際、使用するオレフィン系樹脂と相溶性が高い可塑剤を選択し、さらに、延伸を行う場合には、(i i) 工程で実施することが好ましい

基本的には、以上の方法により、多孔質膜を製造できる。次に、好適なオレフィン系樹脂であるポリメチルペンテン樹脂、特に、4-メチルペンテン-1樹脂を使用した場合の例について説明する。

[0052] 中でも、(i i) 工程でシート化する際に、可塑剤を含むシートを製造し、得られたシートを延伸して延伸フィルムを得、最後に可塑剤を除去する（

i i i) 工程を行うことが好ましい。この場合、(i i) 工程での延伸条件は、延伸時の温度（シートを延伸する際の雰囲気温度）は、オレフィン系樹脂の融点よりも70℃以上低い温度とすることが好ましい。延伸温度は、オレフィン系樹脂の融点よりも90℃以上低いことがより好ましく、110℃以上低いことがさらに好ましく、140℃以上低いことが最も好ましい。

延伸倍率は、縦方向に1.1～5倍、横方向に1.1～5倍とすることが好ましく、さらには、縦方向に2～5倍、横方向に2～5倍とすることが好ましい。プレス成形によりシート化した場合には、縦横方向が存在しないが、1軸方向に1.1～5倍、好ましくは2～5倍（縦方向の延伸と見なす）、その1軸方向と垂直な方向（横方向の延伸と見なす）に1.1～5倍、好ましくは2～5倍延伸することが好ましい。(i i) 工程で延伸を行うことでBET比表面積の減少を抑制できる、つまり、細孔直径の拡大するのを抑制できると考えられる。その結果、BET比表面積、および空隙率が本発明の要件を満足する多孔質膜を容易に製造できる。また、ポリオレフィン系樹脂を延伸する際、結晶分散温度から融点までの温度域で延伸を行うことが一般的であるが、より低温で延伸することにより、樹脂分子鎖の配向を制御し、機械的特性を向上することができる。つまり、比較的小さな細孔を多数有する多孔質膜を製造するためには、可塑剤を含むフィルムを比較的低い延伸温度で延伸することが好ましい。一方、延伸温度が過剰に低いと、シートの柔軟性が低く、十分に延伸できない恐れがある。延伸温度は、オレフィン樹脂の融点よりも178℃以上低くないことが好ましい。つまり、延伸温度を「オレフィン系樹脂の融点-178℃」以上とすることが好ましい。また、延伸温度は、「オレフィン系樹脂の融点-168℃」以上とすることがより好ましい。

[0053] <4-メチルペンテン-1樹脂を使用した場合の好適な製造例>

(i) 工程において、4-メチルペンテン-1樹脂（例えば、融点239℃の樹脂）100質量部に対して、可塑剤（好適には、芳香族カルボン酸エステル、具体的にはフタル酸ジイソノニル等）を50～200質量部含む組

成物を使用することが好ましい。比較的低い温度で延伸し、かつ、本発明の要件を満足する多孔質膜（比較的小さな細孔を有する多孔質膜）を容易に製造するためには、4-メチルペンテン-1樹脂100質量部に対して、可塑剤を60～140質量部含む組成物を使用することがより好ましく、70～130質量部含む組成物を使用することがさらに好ましく、80～120質量部含む組成物を使用することが特に好ましい。該組成物は、4-メチルペンテン-1樹脂の融点以上の温度で溶融混練して、可塑剤が均一に分散した組成物を得ることが好ましい。この組成物には、必要に応じて、結晶核剤等を配合することもできる。

[0054] (ii) 工程においては、先ずは、公知の方法により、前記(i)工程で得られた組成物を公知の方法によりシート化する（膜・フィルムにする）。シートの厚みは、特に制限されるものではないが、30～500 $\mu\text{m}$ の厚みのシートとすることが好ましい。また、このシートの物性は特に制限されるものではないが、球晶の直径が5 $\mu\text{m}$ 以下となるように調整することが好ましい。上記調整は、結晶核剤を使用したり、製膜条件を調整することで達成できる。例えば、プレス成形をする場合には、220～250 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して溶融させた組成物を1～3MPaの圧力でプレスし、0～25 $^{\circ}\text{C}$ の温度で1～5分間冷却処理することが好ましい。

[0055] そして、得られたシートは、上記温度範囲で2軸延伸することが好ましい。オレフィン系樹脂の融点よりも70 $^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度雰囲気下で延伸することが好ましく、4-メチルペンテン-1樹脂を使用した場合には、オレフィン系樹脂の融点よりも90 $^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度雰囲気下であることが好ましく、110 $^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度雰囲気下で延伸することが好ましい。延伸時の温度の下限値は、好ましくは61 $^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは71 $^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは80 $^{\circ}\text{C}$ 以上である。

また、延伸倍率は、得られる多孔質膜のBET比表面積、および空隙率が本発明の要件を満足するように適宜決定すればよいが、前記の通り、延伸倍率が縦1.1～5倍、横1.1～5倍で延伸することが好ましく、縦横共に

2～5倍延伸することがより好ましく、2～4倍延伸することがさらに好ましい。特に、プレス成形したものは、上記条件で延伸することが好ましい。

[0056] オレフィン樹脂として4-メチルペンテン-1樹脂を用いた場合、延伸温度は、169℃以下であること好ましく、149℃以下であることがより好ましく、129℃以下であることが更に好ましい。延伸温度が低いと、多孔質膜の機械的強度が高まる傾向にある。一方、延伸温度が低すぎると、十分に延伸が行えず、延伸時に成型体に破断が生じる恐れがある。延伸温度は、61℃以上であること好ましく、71℃以上であることがより好ましく、80℃以上であることが更に好ましく、90℃以上であることが特に好ましく、100℃以上であることが最も好ましい。

[0057] そして、得られたシートは、上記温度範囲で2軸延伸することが好ましい。特に、80～120℃の温度範囲で2軸延伸することが好ましい。また、延伸倍率は、得られる多孔質膜のBET比表面積、および空隙率が本発明の要件を満足するように適宜決定すればよいが、前記の通り、延伸倍率が縦1.1～5倍、横1.1～5倍で延伸することが好ましく、縦横共に2～5倍延伸することがより好ましく、2～4倍延伸することがさらに好ましい。特に、プレス成形したものは、上記条件で延伸することが好ましい。

[0058] 延伸方法は、2軸延伸（同時2軸延伸、逐次2軸延伸）のいずれであってもよいが、中でも、微細な細孔をより多く作るためには、前記延伸倍率で2軸延伸することが好ましい。

[0059] 本発明においては、下記の(iii)工程で可塑剤を除去する前に、上記条件で延伸することが好ましい。可塑剤除去前に延伸するため、細孔径の小さい孔を効率よく形成できるものと考えられる。つまり、可塑剤を除去する前に、上記条件で延伸することにより、窒素吸着法により求めたBET比表面積が40m<sup>2</sup>/g以上であり、空隙率が20%以上80%以下である多孔質膜を効果的に製造できる。

[0060] (iii)工程では、(ii)工程で得られたシートから可塑剤を除去する。得られた膜を溶媒と接触させて、好ましくは溶媒に含侵させて、可塑剤

を除去する。4-メチルペンテン-1樹脂に対して貧溶媒であり、可塑剤に対して良溶媒となる溶媒は、特に制限されるものではなく、公知の溶媒、例えば、特許文献1に記載の溶媒を使用できる。その中でも好適な溶媒としては、

n-ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、  
炭化水素類の一部もしくはすべての水素がフッ素に置換したフルオロカーボン類、  
エタノールやイソプロパノールなどのアルコール類、  
アセトンや2-ブタノン等のケトン類が挙げられる。

[0061] また、該溶媒とシートとを接触させる際の温度は、20～50℃であることが好ましい。

[0062] 可塑剤を除去した後は、多孔質膜を安定化させるため、熱処理を行うことができる。温度は結晶分散温度より高く、融点より低い温度で行うことが好ましい。結晶分散高温以下では結晶成長が進まず安定化に繋がらない。また、融点以上の高温では樹脂の融解により細孔が閉塞してしまう。ただし、安定化を図るには、可能な限り高い温度での熱処理を行うことが望ましい。

上記のとおり、多孔質膜は、シート状に形成された成形体から可塑剤を除去して、キャストシートを多孔質化させることにより得られる。この多孔質膜は、多孔質化キャストシートであり得る。この多孔質膜は、紡糸法により得られる不織布等を用いた多孔質膜と比較して、平面の平滑性に優れる。そのため、後述する多孔質膜に電極触媒を積層させた膜電極構造体において、電極触媒との接触性に優れる。

[0063] 本発明の多孔質膜は、優れた効果、空隙率を有するため、従来の用途に好適に使用できる。その中でも、イオン交換樹脂の支持体として、特に好適に使用できる。次に、イオン交換樹脂の支持体としての使用について説明する。

[0064] <イオン交換樹脂の支持体>

上記方法で得られた多孔質膜は、イオン交換樹脂の支持体として好適に使

用できる。支持するイオン交換樹脂（イオン交換基の種類）は、目的とする用途に応じて、適宜決定すればよい。該イオン交換樹脂は、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂のいずれであってもよい。中でも、陰イオン交換樹脂の支持体とする場合には、水素を製造するための水電解、陰イオン交換膜型水電解用途に使用できるため好ましい。

[0065] イオン交換樹脂を支持する方法は、特に制限されるものではないが、以下の4通りの方法が挙げられる。

[0066] (1) イオン交換基含有モノマーを含む重合性組成物（必要に応じて該重合性組成物の溶液）と、多孔質膜とを接触させて、該多孔質膜の細孔に重合性組成物を充填させる。その後、細孔に充填した重合性組成物を重合する。この時、目的とするイオン交換膜とするように、イオン交換基含有モノマーのみからなる重合性組成物を使用できる。イオン交換基含有モノマー、および必要に応じて配合される他のモノマーを含む重合性組成物を使用することもできる。他のモノマーには、ジビニルベンゼンのような多官能である、架橋剤が含まれていてもよい。

[0067] (2) イオン交換基を導入できるモノマーを含む重合性組成物（必要に応じて該重合組成物の溶液）と多孔質膜とを接触させ、該多孔質膜の細孔に該重合性組成物を充填する。次いで、該重合性組成物を重合する。その後、得られた、イオン交換基を導入できるモノマーが重合した前駆体ポリマーにイオン交換基を導入する。

[0068] より詳細に説明すると、以下の通りである。まず、ハロゲノアルキル基を有する重合性単量体（例えば、クロロメチルスチレン、ブロモメチルスチレン、ヨードメチルスチレン、クロロエチルスチレン、ブロモエチルスチレン、ブロモブチルスチレン等）、必要に応じて、架橋性重合性単量体（例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレンなど）、および有効量の重合開始剤（例えば、過酸化ベンゾイル等の有機化酸化物）を含む重合性組成物を前記ポリオレフィン系樹脂を含む多孔質膜と接触させる。そして、該多孔質膜の空隙部に該重合性組成物を充填させた後、重合硬化

させて、ハロゲノアルキル基を有する樹脂が充填された、イオン交換膜の前駆体を準備する。次いで、ハロゲノアルキル基をイオン交換基に変換することにより、イオン交換膜とする。

[0069] なお、この方法では、ハロゲノアルキル基を有する重合性単量体を例示したが、例えば、スチレン等を用いてハロゲノアルキル基を導入する前の、前駆体の前駆体を準備し、それにハロゲノアルキル基を導入することもできる。ハロゲノアルキル基を導入した以降は、前記と同様の操作を実施すればよい。

[0070] (3) イオン交換基含有モノマーを含む重合性組成物を重合する。得られた重合体を含むイオン交換基含有重合体の溶液と多孔質膜とを接触させることにより、イオン交換樹脂（該重合体）を少なくとも細孔に充填したイオン交換膜とする。該重合性組成物には、架橋剤を含む他のモノマーを配合することもできるが、架橋度が高くなりすぎると、イオン交換基含有重合体の溶解度が低下する傾向にあるため、注意を要する。

[0071] (4) イオン交換基を導入できるモノマーを含む重合性組成物を重合する。得られた重合体の溶液と多孔質膜とを接触させ、該多孔質膜の細孔に該重合体（イオン交換基を導入できるモノマーが重合した前駆体ポリマー）を充填する。その後、前駆体ポリマーにイオン交換基を導入する。この方法においても、該重合性組成物には、架橋剤を含む他のモノマーを配合することもできるが、架橋度が高くなりすぎると、前駆体ポリマーの溶解度が低下する傾向にあるため、注意を要する。

[0072] 以上の方法の中でも、生産性、イオン交換基の導入量、およびイオン交換樹脂の不溶性等を考慮すると、(1)、又は(2)の方法を採用することが好ましい。つまり、重合性単量体のモノマー組成物を一旦、多孔質膜に含侵させた後、重合し、必要に応じて、イオン交換基を導入する方法を採用することが好ましい。この中でも、イオン交換樹脂の水に対する溶解性もあるが、生産性を考慮すると、(2)の方法を採用することが最も好ましい。

[0073] 上記支持体の細孔に導入するイオン交換樹脂は、特に制限されるものでは

ないが、多孔質膜との馴染み、密着性等を考慮すると、イオン交換基を除く樹脂部分が、架橋された炭化水素系重合体で構成されることが好ましい。ここで炭化水素系重合体とは、実質的に炭素-フッ素結合を含まず、重合体を構成する主鎖及び側鎖の結合の大部分が、炭素-炭素結合で構成されている重合体を指す。この炭化水素系重合体には、炭素-炭素結合の合間に、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、シロキサン結合等により酸素、窒素、珪素、硫黄、ホウ素、リン等の他の原子が少量含まれていてもよい。また、上記主鎖及び側鎖に結合する原子は、全てが水素原子である必要はなく、少量であれば塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等の他の原子、又は他の原子を含む置換基により置換されていてもよい。これら炭素と水素以外の元素の量は、イオン交換基を除いた樹脂（重合体）を構成する全元素中40モル%以下、好適には10モル%以下であることが好ましい。

[0074] 陰イオン交換型イオン交換膜における陰イオン交換基（多孔質膜の空隙部に充填する陰イオン交換樹脂が有する陰イオン交換基）は、特に制限されるものではないが、製造の容易さ、入手の容易さ等を考慮すると4級アンモニウム塩基やピリジニウム塩基であることが好ましい。

[0075] なお、前記陰イオン交換樹脂膜は、上記の製造方法で製造した場合、陰イオン交換基の対イオンがハロゲン化物イオンとして得られる場合が多い。この場合、該ハロゲン化物イオンを対イオンとする陰イオン交換型イオン交換膜は、過剰量のアルカリ水溶液中に浸漬するなどして、対イオンをOH<sup>-</sup>型もしくはHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>型イオン交換させることが好ましい。該イオン交換方法には特別な制限はなく、公知の方法、例えば、OH<sup>-</sup>型にイオン交換する場合には水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液に前記ハロゲンイオンを対イオンとする陰イオン交換型イオン交換膜を、2～10時間浸漬して行えばよい。同様にHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>型にイオン交換する場合には炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムの水溶液に浸漬して行えばよい。

[0076] 陽イオン交換型イオン交換膜における陽イオン交換基（多孔質膜の空隙部に充填する陽イオン交換樹脂が有する陽イオン交換基）は、特に制限される

ものではないが、製造の容易さ、入手の容易さ等を考慮するとスルホン酸型やカルボン酸型であることが好ましい。

[0077] <陰イオン交換膜を使用した水電解>

本発明のイオン交換膜は上記方法により製造できる。中でも、陰イオン交換型イオン交換膜とした場合に、水素を製造できる水電解用の膜として使用できる。水電解装置の構成は、図3に示す通りである。水電解装置は、水若しくは低濃度のアルカリ水溶液を用いる水電解装置であってもよく、5質量%以上の高濃度アルカリ水溶液を用いるアルカリ水電解装置であってもよい。

[0078] 具体的には、陰イオン交換膜1に、陰イオン交換樹脂に触媒が分散した触媒層（アノード2、およびカソード3）を配置し、それぞれガス拡散層4を設ける。そして、アノード2側の陽極室5には、水を供給する水供給口6、酸素を排出する酸素排出口7を設ける。さらには、カソード3側の陰極室8には、水素を排出する水素排出口9を設ける。陰イオン交換膜1、アノード2、カソード3、ガス拡散層4、陽極室5、及び陰極室8、例えば、筐体10の中に収められる。以上のような構成とすることにより、水電解により水素を製造できる。このような水電解セルは、例えば、筐体10と、筐体10内に収められた陰イオン交換膜1と、陰イオン交換膜1により隔てられた陽極室5及び陰極室8とを備える。

[0079] 上記のような水電解セルにおいて、陰イオン交換膜は、アノードとカソード間でイオンを伝達する固体電解質膜として機能する。さらには、アノードで発生する酸素ガスと、カソードで発生する水素ガスの混合を抑制するため役割を持つ。水電解の技術においては、水素ガスがカソードからアノードに多量に透過した場合、アノードの酸素ガスと急激に反応することにより、爆発する等の危険がある。そのため、隔膜である陰イオン交換膜のガス透過性が低いことが好ましい。さらには、実使用における起動停止を伴う長期間の使用においても、劣化等によってガス透過度が高くなることが非常に重要である。

[0080] 本発明の多孔質膜を使用した陰イオン交換膜は、繰返し使用時においても、ガス透過性（ガスが拡散すること）の増加を抑制できる。具体的には、下記の実施例のような繰返し使用条件であっても、ガスの透過性増大を抑制できる。この効果は、本発明の多孔質膜が比較的小さい細孔を多く有していることが理由であると考えられる。つまり、繰返し使用において、水電解装置内に水の量が少なくなる場合、或いは水が存在しなくなった場合であっても、多孔質膜の細孔が比較的小さいため、陰イオン交換樹脂の収縮に多孔質膜の細孔が追随し易いものと考えられる。陰イオン交換樹脂はイオン交換基を有するため、水が存在すると膨潤する傾向にある。これに対して、水が少なくなる（水が存在しなくなる）と、陰イオン交換樹脂は収縮するものと考えられる。そのため、繰返し使用時において、陰イオン交換樹脂への形状追随性が重要になるものと考えられ、本発明の多孔質膜は、比較的小さい細孔を数多く有しているため、上記効果が発揮されるものと考えられる。

### 実施例

[0081] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

[0082] 以下の方法により、実施例、比較例で使用した多孔質膜の特性、およびそれらの多孔質膜を用いた陰イオン交換膜の特性に関して評価を行った。

[0083] <多孔質膜の評価>

1. B E T比表面積、多孔質膜における最大ピークを有する細孔直径、細孔直径が100nm以下である細孔の細孔容積の合計割合、平均細孔直径

マイクロトラックベル社製BeI Sorp Mini IIを用いて、窒素分圧 $1 \times 10^{-3}$ から0.999までの窒素吸着等温線を得た。吸着等温線をB E T法によって解析を行い、比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 及び平均細孔直径 (nm) を求めた。また、吸着等温線をB J H法によって解析を行い、細孔直径  $D$  (nm) に対する細孔体積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) の積分曲線を得た。この曲線を総細孔体積で規格化し、細孔直径が100nm以下である細孔容積の合計割合を算出した。また、細孔容積  $V$  の積分曲線を細孔直径  $D$  の自然対数  $\text{L o g } D$

で微分することにより、細孔直径Dに対する細孔径分布曲線 ( $dV/d \log D$ ) を得た。

[0084] 2. 空隙率

多孔質膜の体積V ( $\text{cm}^3$ )と質量M(g)を測定し、次式を用いて空隙率Pを計算した。

なお、式中の $\rho$ は樹脂の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) である。

$$P = 100 \times (1 - M / (\rho \times V))$$

[0085] 3. オレフィン系樹脂の融点の確認

リガク社製示差走査熱量測定 (DSC) 装置ThermoPlusEVOを用い、窒素雰囲気中で室温から330℃まで10℃/Minにて昇温した。得られたDSC曲線より吸熱ピークのピークトップ温度を読み取り、オレフィン系樹脂の融点とした。

[0086] 4. 多孔質膜の機械的物性の測定

多孔質膜を1cm×5cmの短冊状に切断した後、SHIMADZU製オートグラフAGS-Xを用い、室温において引張速度5mm/Minにて引張試験を実施した。チャック間距離は3cmとした。得られた応力-歪曲線より、試験開始直後に表れる直線領域の傾きより引張弾性率を算出した。具体的には、試験力F、試験片の初期断面積Sより、引張応力 $\sigma$ を以下の式で求めた。

$$\sigma = F / S$$

また、試験片の初期平行部長さ $L_0$ と平行部長さの増加分 $\Delta L$ より、引張歪 $\varepsilon$ を次式から求めた。

$$\varepsilon = \Delta L / L_0$$

引張応力 $\sigma$ 及び引張歪 $\varepsilon$ より応力-歪曲線を描き、その試験開始直後に表れる直線領域の傾きを以下の式から求め、引張弾性率Eを算出した。

$$E = \Delta \sigma / \Delta \varepsilon$$

また、引張強度は、試験開始から破断に至る過程における引張応力の最大値とし、応力-歪曲線よりその値を読み取った。破断伸びは試験片の初期長さ

$L_0$ と破断までの平行部長さの増加分 $\Delta L_{Max}$ を用いて、以下の式で求めた。

$$\text{破断伸び} = 100 \times (\Delta L_{Max} / L_0)$$

[0087] <陰イオン交換膜の製造>

クロロメチルスチレン 95質量部、57質量%−ジビニルベンゼンのスチレン溶液 5質量部、重合開始剤（商品名：パーブチルO） 5質量部、エポキシ化合物（商品名：エポライト40E） 5質量部を混合して重合性単量体組成物を得た。得られた重合性単量体組成物400gを500mlのガラス容器に入れ、実施例・比較例で製膜した多孔質膜（20cm×20cm）を該重合性単量体組成物中に浸漬した。

[0088] 続いて、該多孔質膜を該重合性単量体組成物中から取り出し、取り出した該多孔質膜の両側に、100 $\mu$ mのポリエステルフィルムを剥離材として積層した。得られた積層体を、0.3MPaの窒素加圧下、80℃で5時間加熱し、該重合性単量体組成物を重合した。

[0089] 該重合性単量体組成物を重合して得られた膜状物を、6質量%のトリメチルアミンと25質量%のアセトンを含む水溶液中に室温で16時間浸漬して、クロロメチルスチレン重合部分をアミノ化し、純水で洗浄して陰イオン交換膜を得た。

[0090] <陰イオン交換膜の評価>

以下の方法に従い、製造した陰イオン交換膜の評価を実施した。なお、実施例、比較例において陰イオン交換膜の各種物性の測定方法を以下に説明する。

[0091] i) 陰イオン交換容量および含水率

まず、陰イオン交換膜を0.5mol $\cdot$ L<sup>-1</sup>−NaCl水溶液に10時間以上浸漬し、塩化物イオン型とした。次いで、塩化物イオン型とした陰イオン交換膜を、0.2mol $\cdot$ L<sup>-1</sup>−NaNO<sub>3</sub>水溶液と接触させることにより、硝酸イオン型に置換した。この時、遊離した塩化物イオンを、硝酸銀水溶液を用いて電位差滴定装置（COMTITE-900、平沼産業株式会社製）で定量した（測定した塩化物イオンのモル数を「A（mol）」とする。

）。

[0092] 次に、同じ陰イオン交換膜を  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  水溶液に  $25^\circ\text{C}$  下で4時間以上浸漬し、イオン交換水で十分水洗した。その後、膜を取り出しティッシュペーパー等で表面の水分を拭き取り湿潤時の重さ（「 $W$  (g)」）を測定した。さらに膜を  $60^\circ\text{C}$  で5時間減圧乾燥させその重量を測定した（「 $D$  (g)」）。上記測定値に基づいて、陰イオン交換容量および含水率を次式により求めた。

$$\text{イオン交換容量} \left( [\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ 乾燥重量}] \right) = A \times 1000 / D$$

$$\text{含水率} \left( [\%] \right) = 100 \times (W - D) / D$$

[0093] ii) 膜抵抗測定

陰イオン交換膜を  $0.5 \text{ mol} / \text{L} \text{ KHCO}_3$  水溶液に10時間以上浸漬し、対イオンを重碳酸型とした後、純水で洗浄して室温で24時間以上乾燥した。

[0094] 白金電極を備えた2室セルの中央に、前記処理後の陰イオン交換膜を置いた。該陰イオン交換膜の両側に、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$  水溶液を満たした。そして、交流ブリッジ（周波数1000サイクル/秒）により、 $25^\circ\text{C}$  における電極間の抵抗を測定した（測定した抵抗を「 $a$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )」とする）。同様にして陰イオン交換膜を設置せずに電極間の抵抗を測定した（測定した抵抗値を「 $b$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )」とする）。上記測定に基づいて、膜抵抗を次式により求めた。

$$\text{膜抵抗} \left( [\Omega \cdot \text{cm}^2] \right) = (a - b)$$

[0095] iii) 水素ガス透過度

陰イオン交換膜を  $0.5 \text{ mol} / \text{L} \text{ KHCO}_3$  水溶液に10時間以上浸漬し、対イオンを重碳酸型とした。その後、純水で洗浄して室温で24時間以上乾燥した。

[0096] 前記処理を行った陰イオン交換膜を  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  に切り出してガス透過率測定装置（GTRテック（株）製、GTR-200XFTS）に取り付け、水素透過量の測定を行った。基本的には、JIS K7126-2（プラ

スチックーフィルム及びシート（ガス透過度試験方法－第2部：等圧法）に従い測定を実施した。

[0097] 具体的な測定方法は、以下の通りである。始めに、該陰イオン交換膜を該装置のセルに挟み込み、該装置に設置した。該陰イオン交換膜で仕切られた一方の空間に、キャリアガス（アルゴンガス）を、温度40℃、相対湿度90%RH、流量30mL/minの条件で流した。また、他方の空間に、試験ガスとして水素ガスを、温度40℃、相対湿度90%RH、流量30mL/minの条件で流した。セル全体の温度が一定（40℃）となるように、この状態で1時間保持した。

[0098] その後、サンプリング時間（「t（s）」）において、キャリアガス側に透過した水素量をガスクロマトグラフで検知した。その結果に基づいて、試験面積9.62cm<sup>2</sup>当たりの水素透過度を算出し、該陰イオン交換膜の40℃、相対湿度90%の条件における水素透過度とした。

[0099] その後、キャリアガスおよび試験ガスを、それぞれ、流量30mL/min、40℃、相対湿度20%に切替えて、セル全体の温度が一定（40℃）となるように、1時間保持した後に同様の測定を行い、40℃、相対湿度20%の条件における水素透過度とした。

なお、水素透過度は、以下の式に基づいて算出した値である。

$$\text{水素透過度}[\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}] = (273/T) \times (1/A) \times B \times (1/t)$$

T : 測定温度 (K)

A : 透過面積 (cm<sup>2</sup>)

B : 透過ガス量 (μL)

t : サンプリング時間 (s)

[0100] i V) 湿度サイクルによる水素透過度の変化

i i i) に記載した方法に従い、40℃における、相対湿度90%と20%との水素ガス透過性測定を繰り返し実施した。相対湿度90%と20%の間で湿度サイクルを実施した（湿度変更を繰り返し実施した）状態における

水素透過度の変化を評価した。表には、40℃、相対湿度20%における水素透過度の1回目の値に対する、30回目の値を変化率(%)として記載した(100%に近い方が、水素透過度が低いことを指す。)

[0101] 実施例1

<多孔質膜の製造・評価>

以下の方法に従い、多孔質膜を製造した。

[0102] (i) 工程; ポリ4-メチルペンテン-1樹脂(三井化学(株)製TPX(登録商標)-DX845、融点239℃)50質量%、フタル酸ジイソノニル50質量%(オレフィン系樹脂100質量部に対して、可塑剤100質量部)を、2軸混練機を使用して、250℃で10分間、溶融混練して混練物(組成物)を得た。

[0103] (ii) 工程; 得られた混練物(組成物)を240℃に加熱した圧縮成形機を使用してシート状にプレスし、続いて0℃の氷水中に導入し冷却固化させ、厚み0.21mm(210μm)のシート状の成型体を得た。

[0104] (iii) 工程; 次に、得られたシート状の成型体を、延伸温度80℃にて縦3倍、横3倍の延伸倍率にてテンター方式での同時2軸延伸を行った。

(iv) 工程; 得られた延伸フィルムをアセトン中に浸漬してフタル酸ジイソノニルを抽出除去した後、付着したアセトンを乾燥除去して多孔質膜を得た。

[0105] 得られた多孔質膜を上記方法に従い、空隙率と、窒素ガス吸着測定よりBET比表面積、細孔直径が100nm以下である細孔の細孔容積の合計割合、平均細孔直径、多孔質膜における細孔直径の最大ピークと、引張試験より引張弾性率、引張強度、破断伸びを評価した。評価した。その結果を表1に示す。

また、得られた多孔質膜の厚みはMitutoyo製デジマチックインジケータID-H0530により測定し、その結果も表1に示した。

[0106] <陰イオン交換膜の製造・評価>

次いで、前記の方法により、得られた多孔質膜を支持体として陰イオン交換膜を作製した。作製した陰イオン交換膜は前記した方法により、陰イオン交換容量、膜抵抗、40℃相対湿度90%、および、40℃相対湿度20%における水素ガス透過度、湿度サイクルによる水素ガス透過度の変化率を測定した。結果を表1に示した。

[0107] 実施例2

延伸温度を100℃に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

図1に得られた多孔質膜の窒素吸着による細孔容積の積分曲線 ( $\Sigma V_v$  vs.  $D$ ) を示す。また、図2に、得られた多孔質膜の窒素吸着による細孔径分布曲線 ( $dV/d \log D$ ) を示す。

[0108] 実施例3

延伸温度を120℃に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

[0109] 実施例4

延伸温度を140℃に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

[0110] 実施例5

延伸温度を90℃に変更したこと、及び、延伸倍率を縦2倍、横2倍に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

[0111] 実施例6

縦1.5倍、横1.5倍の延伸倍率にてテンター方式での逐次2軸延伸を行ったこと以外は、実施例5と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、

およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

[0112] 実施例7

延伸倍率を縦3.5倍、横3.5倍の変更したこと以外は、実施例6と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

[0113] 実施例8

縦2.2倍、横2.2倍の延伸倍率にて加熱ロールによる2軸圧延を行ったこと以外は、実施例3と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

[0114] 実施例9

延伸倍率を縦3倍、横3倍に変更したこと以外は、実施例8と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

[0115] 実施例10

延伸倍率を縦4倍、横4倍に変更したこと以外は、実施例8と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

[0116] 実施例11

2軸混練機を使用して組成物を熔融混練し、Tダイから水冷キャストドラムに押し出し、キャストシートを得たこと、延伸温度130℃に変更したこと、及び、延伸倍率を縦4.5倍、横4.5倍に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

[0117] 実施例12

延伸倍率を縦5.2倍、横5.2倍に変更したこと以外は、実施例11と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

## [0118] 実施例 13

ポリ4-メチルペンテン-1樹脂（三井化学（株）製TPX（登録商標）-DX845、融点239℃）50質量%、フタル酸ジイソノニル50質量%（オレフィン系樹脂100質量部に対して、可塑剤100質量部）、核剤（ADEKA製NA-11）を樹脂に対して0.5質量%添加した組成物を用いたこと、及び延伸温度を120℃に変更し、延伸倍率を縦4.5倍、横4.5倍として多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

## [0119] 実施例 14

延伸温度を130℃に変更したこと以外は、実施例13と同様の方法に従い、多孔質膜の作製・評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。結果を表1に示す。

## [0120] 比較例 1

延伸温度を60℃に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法に従い、多孔質膜を形成した。しかし、延伸中に成型体は破断した。

## 比較例 2

延伸温度を170℃に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法に従い、多孔質膜を形成した。しかし、延伸中に成型体は破断した。

## 比較例 3

実施例1の(i i)工程にて作製したシート状の成型体をアセトンに浸漬させ、可塑剤であるフタル酸ジイソノニルを抽出除去した。次いで、可塑剤を除去して得られたシートを160℃の温度で縦2倍、横2倍の延伸倍率にて同時2軸延伸を行い、多孔質膜を製造した。得られた多孔質膜は、実施例1と同様の方法により、多孔質膜の評価、およびそれを用いた陰イオン交換膜の作製・評価を行った。

細孔形成後に延伸を行うことにより細孔径が大きくなり、BET比表面積が大きく低下した。また破断伸びが4%まで悪化し、破れやすい多孔質膜となった。

また、多孔質膜を用いて作製した陰イオン交換膜は、前記方法に従い、陰イオン交換容量、膜抵抗、40℃相対湿度90%および40℃相対湿度20%における水素ガス透過度、湿度サイクルによる水素ガス透過度の変化率を測定した。結果を表1に示す。

[0121]

[表1]

(表1)

方式	実施例1 同時2軸	実施例2 同時2軸	実施例3 同時2軸	実施例4 同時2軸	実施例5 同時2軸	実施例6 連続2軸	実施例7 連続2軸	実施例8 ロール圧延	実施例9 ロール圧延	実施例10 ロール圧延	実施例11 同時2軸	実施例12 同時2軸	実施例13 同時2軸	実施例14 同時2軸	比較例3 同時2軸
延伸速度	80	100	150	140	90	90	120	120	120	120	130	130	130	130	160
延伸倍率	9	9	9	9	2.25	12.25	4.8	9	9	16	20	27	20.25	20.25	4
厚さ (μm)	19	22	20	15	31	104	19	162	162	151	16	23	20	19	33
空隙率 (%)	23	30	26	29	31	35	29	30	30	25	25	29	25	27	57
BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	70	81	71	85	60	71	66	58	62	71	69	72	80	109	30
平均細孔径 (nm)	17	19	15	21	24	26	17	23	24	24	16	19	17	16	12
最大ヒューグを有する細孔径 (nm)	29	33	21	44	56	79	33	60	44	69	21	21	21	21	190
細孔径が100nm以下である 細孔の細孔径の合計割合 (%)	96	94	98	94	89	85	99	80	87	85	99	99	98	99	65
引張強度 (MPa)	684	346	212	234	235	220	434	310	420	516	715	661	670	643	310
引張強度 (MPa)	16	14	10	8	10	11	16	6	11	20	59	66	61	56	6
伸び (%)	23	22	9	6	25	360	15	15	17	32	55	64	59	53	4
徐イオン交換容量 (meq/g)	1.3	1.4	1.3	1.4	2.3	2.1	2.6	1.7	1.5	1.2	1.6	1.7	1.5	1.9	2.7
含水率 (%)	31	32	35	34	38	42	36	38	31	34	18	36	30	33	57
膨張率 (D <sub>rel</sub> )	0.2	0.1	0.1	0.1	0.7	1.9	0.4	5.1	3.3	3.2	0.8	0.6	0.8	0.6	0.09
水蒸透過度: 40℃相対湿度90% cc/m <sup>2</sup> ・24hr・atm	8600	8660	8660	9330	9810	13000	8800	8600	9600	6500	7300	9000	7500	8500	21000
水蒸透過度: 40℃相対湿度20% cc/m <sup>2</sup> ・24hr・atm	3500	3600	2700	2600	4800	5300	3000	3000	3200	2500	2300	3500	2400	2900	11000
湿度サイクルによる水蒸透過度の 変化率 (%)	105	107	109	106	108	112	102	108	107	103	104	102	104	103	146

## 符号の説明

- [0122] 1 陰イオン交換膜  
2 アノード  
3 カソード  
4 ガス拡散層  
5 陽極室  
6 水供給口  
7 酸素排出口  
8 陰極室  
9 水素排出口  
10 筐体

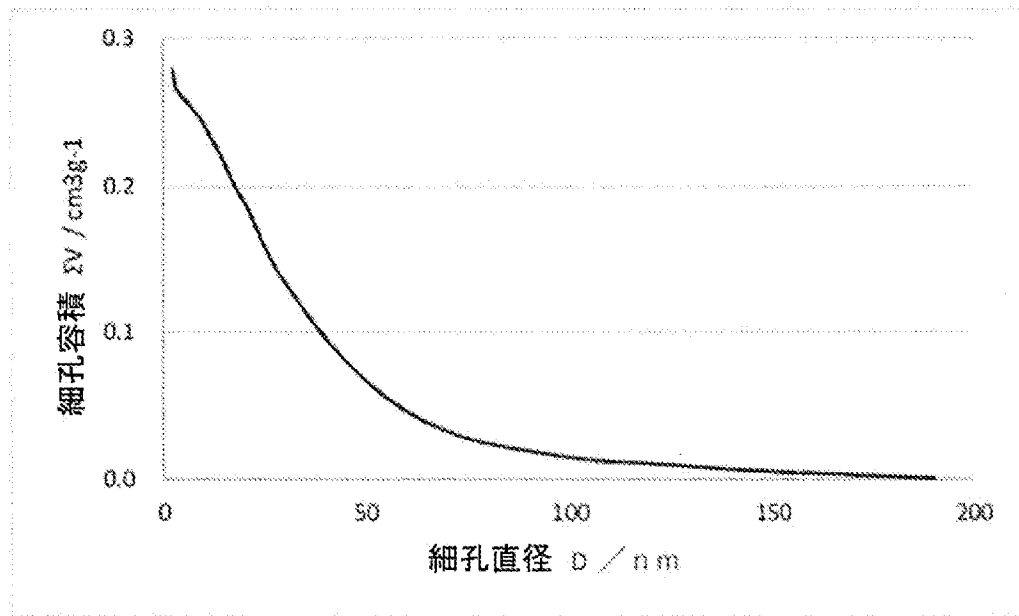
## 請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン系樹脂を含み、窒素吸着法によるBET比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、空隙率が20%以上80%以下である多孔質膜。
- [請求項2] 窒素吸着法による細孔径分布曲線において、最大ピークを有する細孔直径が $100\text{ nm}$ 以下に存在する、請求項1に記載の多孔質膜。
- [請求項3] 窒素吸着法による細孔径分布曲線において、 $100\text{ nm}$ 以下の直径を有する細孔の細孔容積の合計割合が、全細孔容積の80%以上を占める、請求項1又は2に記載の多孔質膜。
- [請求項4] 窒素吸着法による平均細孔直径が $80\text{ nm}$ 以下である、請求項1または2に記載の多孔質膜。
- [請求項5] 前記ポリオレフィン系樹脂が、ポリメチルペンテン樹脂およびポリプロピレン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む、請求項1または2に記載の多孔質膜。
- [請求項6] 厚みが $10\sim 200\ \mu\text{m}$ である、請求項1または2に記載の多孔質膜。
- [請求項7] 前記多孔質膜中において、前記ポリメチルペンテン樹脂が占める割合が、95質量%以上である、請求項5に記載の多孔質膜。
- [請求項8] 請求項1または2に記載の多孔質膜と、  
前記多孔質膜の細孔に充填されたイオン交換樹脂と  
を含む、イオン交換膜。
- [請求項9] 前記イオン交換樹脂が陰イオン交換樹脂である、請求項8に記載のイオン交換膜。
- [請求項10] 請求項8に記載のイオン交換膜を備える、水電解装置。
- [請求項11] ポリオレフィン樹脂及び可塑剤を含む組成物を加熱して、シート状の第1成型体を得る工程、  
前記第1成型体を、前記ポリオレフィン樹脂の融点よりも $70^\circ\text{C}$ 以上 $178^\circ\text{C}$ 以下の範囲内で低い温度で延伸して第2成型体を得る工程

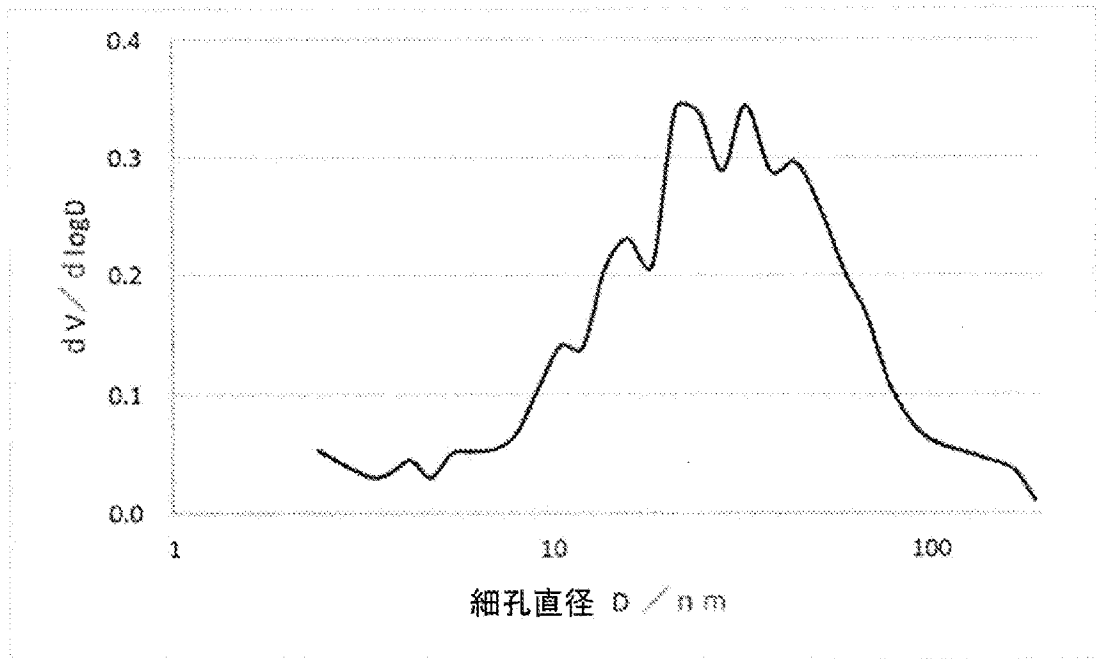
、  
前記第2成形体から前記可塑剤を除去する工程、  
をこの順で含む多孔質膜の製造方法。

[請求項12] 前記第2成形体を得る工程が、前記第1成形体を、2倍以上の縦方向の延伸倍率及び2倍以上の横方向の延伸倍率で2軸延伸して前記第2成形体を得る工程である、請求項11に記載の多孔質膜の製造方法。

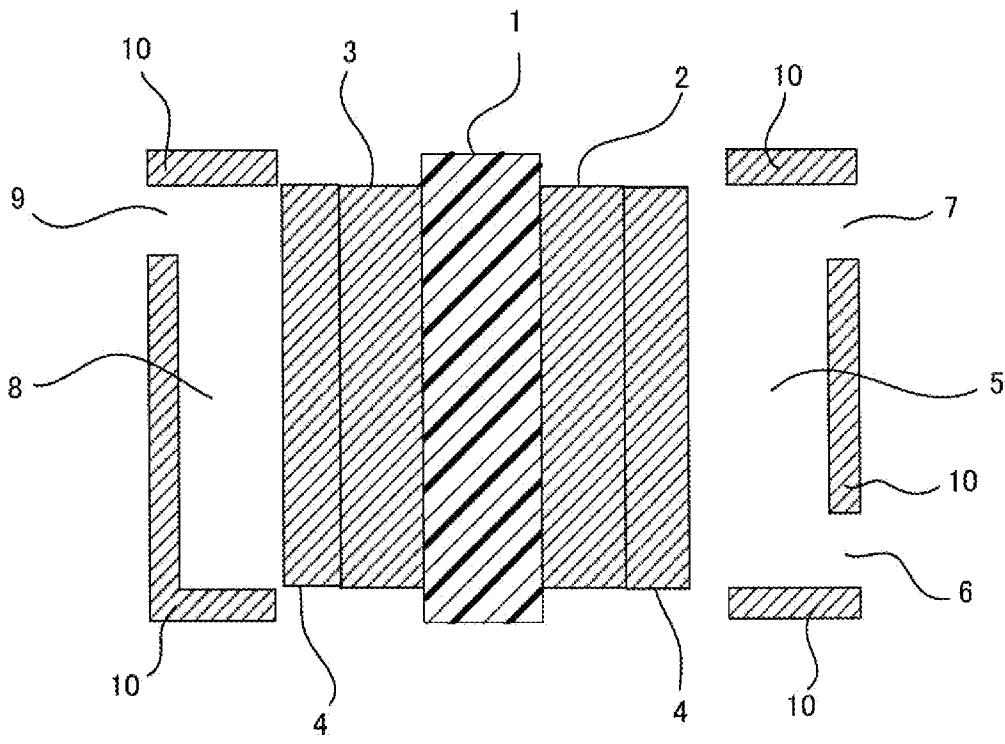
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/001560**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08J 5/04</i>(2006.01)i; <i>B01D 69/00</i>(2006.01)i; <i>B01D 69/10</i>(2006.01)i; <i>B01D 71/26</i>(2006.01)i; <i>C02F 1/461</i>(2023.01)i; <i>C08J 9/42</i>(2006.01)i; <i>C25B 9/00</i>(2021.01)i; <i>C25B 13/04</i>(2021.01)i            FI: C08J5/04; B01D69/00; B01D69/10; B01D71/26; C02F1/461 Z; C08J9/42 CES; C25B9/00 A; C25B9/00 C; C25B13/04 301</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29B11/16, B29B15/08 - 15/14, C08J5/04 - 5/10, C08J5/24, C08J9/00 - 9/42		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-530802 A (TORAY BATTERY SEPERATOR FILM CO., LTD.) 06 December 2012 (2012-12-06) claims, paragraphs [0021], [0054], [0058], [0060], [0072], [0074], examples	1-12
X	JP 05-247253 A (W. R. GRACE & CO.-CONN.) 24 September 1993 (1993-09-24) claims, paragraphs [0002], [0020], [0025], [0026], examples	1-6, 8-12
A		7
X	JP 2004-317721 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 11 November 2004 (2004-11-11) claims, paragraphs [0019], [0021], [0024]-[0026], examples	1-6, 11-12
A		7-10
A	JP 2021-174656 A (KEE KK) 01 November 2021 (2021-11-01) entire text	1-12
A	JP 2016-188374 A (ASAHI KASEI CORP.) 04 November 2016 (2016-11-04) entire text	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>04 April 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>11 April 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/001560**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/023918 A1 (TONEN CHEMICAL CORP.) 01 March 2007 (2007-03-01) entire text	1-12
A	JP 2010-235707 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 21 October 2010 (2010-10-21) entire text	1-12
A	JP 10-017693 A (KUREHA CHEM. IND. CO., LTD.) 20 January 1998 (1998-01-20) entire text	1-12
A	JP 2003-049014 A (MITSUBISHI PLASTICS IND. LTD.) 21 February 2003 (2003-02-21) entire text	1-12
A	JP 2018-154834 A (ASAHI KASEI CORP.) 04 October 2018 (2018-10-04) entire text	1-12
A	JP 2022-013879 A (TORAY IND., INC.) 18 January 2022 (2022-01-18) entire text	1-12
A	US 5120594 A (MINESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 09 June 1992 (1992-06-09) whole document	1-12
A	US 2005/0087487 A1 (J C PATENTS, INC.) 28 April 2005 (2005-04-28) whole document	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/001560**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-530802	A	06 December 2012	WO 2010/147798 A2 claims, paragraphs [0016], [0053], [0055], [0058], [0072], [0075], examples	
JP	05-247253	A	24 September 1993	US 5453333 A claims, column 1, lines 17-26, column 9, lines 19-35, column 10, line 17 to column 11, line 2, examples	
JP	2004-317721	A	11 November 2004	(Family: none)	
JP	2021-174656	A	01 November 2021	(Family: none)	
JP	2016-188374	A	04 November 2016	(Family: none)	
WO	2007/023918	A1	01 March 2007	US 2009/0148761 A1 whole document EP 1920920 A1 whole document	
JP	2010-235707	A	21 October 2010	(Family: none)	
JP	10-017693	A	20 January 1998	(Family: none)	
JP	2003-049014	A	21 February 2003	(Family: none)	
JP	2018-154834	A	04 October 2018	(Family: none)	
JP	2022-013879	A	18 January 2022	(Family: none)	
US	5120594	A	09 June 1992	US 5238623 A whole document	
US	2005/0087487	A1	28 April 2005	DE 10348876 A whole document	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J 5/04(2006.01)i; B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i;                  C02F 1/461(2023.01)i; C08J 9/42(2006.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 13/04(2021.01)i                  FI: C08J5/04; B01D69/00; B01D69/10; B01D71/26; C02F1/461 Z; C08J9/42 CES; C25B9/00 A; C25B9/00 C;                  C25B13/04 301</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>B29B11/16, B29B15/08 - 15/14, C08J5/04 - 5/10, C08J5/24, C08J9/00 - 9/42</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 border="0"> <tr> <td>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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <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>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-530802 A（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）06.12.2012 （2012 - 12 - 06） 特許請求の範囲，段落 [0021]， [0054]， [0058]， [0060]， [0072]， [0074]， 実施例</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 05-247253 A（ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニーコーン） 24.09.1993（1993 - 09 - 24） 特許請求の範囲，段落 [0002]， [0020]， [0025] - [0026]， 実施例</td> <td>1-6, 8-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-317721 A（旭化成ケミカルズ株式会社）11.11.2004（2004 - 11 - 11） 特許請求の範囲，段落 [0019]， [0021]， [0024] - [0026]， 実施例</td> <td>1-6, 11-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-174656 A（有限会社ケー・イー・イー）01.11.2021（2021 - 11 - 01） 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2012-530802 A（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）06.12.2012 （2012 - 12 - 06） 特許請求の範囲，段落 [0021]， [0054]， [0058]， [0060]， [0072]， [0074]， 実施例	1-12	X	JP 05-247253 A（ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニーコーン） 24.09.1993（1993 - 09 - 24） 特許請求の範囲，段落 [0002]， [0020]， [0025] - [0026]， 実施例	1-6, 8-12	A		7	X	JP 2004-317721 A（旭化成ケミカルズ株式会社）11.11.2004（2004 - 11 - 11） 特許請求の範囲，段落 [0019]， [0021]， [0024] - [0026]， 実施例	1-6, 11-12	A		7-10	A	JP 2021-174656 A（有限会社ケー・イー・イー）01.11.2021（2021 - 11 - 01） 全文	1-12
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	JP 2012-530802 A（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）06.12.2012 （2012 - 12 - 06） 特許請求の範囲，段落 [0021]， [0054]， [0058]， [0060]， [0072]， [0074]， 実施例	1-12																					
X	JP 05-247253 A（ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニーコーン） 24.09.1993（1993 - 09 - 24） 特許請求の範囲，段落 [0002]， [0020]， [0025] - [0026]， 実施例	1-6, 8-12																					
A		7																					
X	JP 2004-317721 A（旭化成ケミカルズ株式会社）11.11.2004（2004 - 11 - 11） 特許請求の範囲，段落 [0019]， [0021]， [0024] - [0026]， 実施例	1-6, 11-12																					
A		7-10																					
A	JP 2021-174656 A（有限会社ケー・イー・イー）01.11.2021（2021 - 11 - 01） 全文	1-12																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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、一般的な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抵触するものではなく、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>“&amp;” 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>04.04.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.04.2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>松浦 裕介 4F 5579</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p>																						

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 2016-188374 A (旭化成株式会社) 04.11.2016 (2016 - 11 - 04) 全文	1-12
A	WO 2007/023918 A1 (東燃化学株式会社) 01.03.2007 (2007 - 03 - 01) 全文	1-12
A	JP 2010-235707 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 21.10.2010 (2010 - 10 - 21) 全文	1-12
A	JP 10-017693 A (呉羽化学工業株式会社) 20.01.1998 (1998 - 01 - 20) 全文	1-12
A	JP 2003-049014 A (三菱樹脂株式会社) 21.02.2003 (2003 - 02 - 21) 全文	1-12
A	JP 2018-154834 A (旭化成株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 全文	1-12
A	JP 2022-013879 A (東レ株式会社) 18.01.2022 (2022 - 01 - 18) 全文	1-12
A	US 5120594 A (MINESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 09.06.1992 (1992 - 06 - 09) Whole Document	1-12
A	US 2005/0087487 A1 (J C PATENTS, INC.) 28.04.2005 (2005 - 04 - 28) Whole Document	1-12

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/001560

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-530802 A	06.12.2012	WO 2010/147798 A2 Claims, Paragraph [0016], [0053], [0055], [0058], [0072], [0075], Examples	
JP 05-247253 A	24.09.1993	US 5453333 A 特許請求の範囲, 第1欄第 17行-第26行, 第9欄 第19行-第35行, 第1 0欄第17行-第11欄第 2行, 実施例	
JP 2004-317721 A	11.11.2004	(ファミリーなし)	
JP 2021-174656 A	01.11.2021	(ファミリーなし)	
JP 2016-188374 A	04.11.2016	(ファミリーなし)	
WO 2007/023918 A1	01.03.2007	US 2009/0148761 A1 Whole Document EP 1920920 A1 Whole Document	
JP 2010-235707 A	21.10.2010	(ファミリーなし)	
JP 10-017693 A	20.01.1998	(ファミリーなし)	
JP 2003-049014 A	21.02.2003	(ファミリーなし)	
JP 2018-154834 A	04.10.2018	(ファミリーなし)	
JP 2022-013879 A	18.01.2022	(ファミリーなし)	
US 5120594 A	09.06.1992	US 5238623 A Whole Document	
US 2005/0087487 A1	28.04.2005	DE 10348876 A Whole Document	