(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6659389号
(P6659389)

(45)発行日　令和2年3月4日(2020.3.4)　(24)登録日　令和2年2月10日(2020.2.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 9/24	(2006.01)	C08J	9/24	CES
B01J 20/26	(2006.01)	B01J	20/26	H
B01J 20/28	(2006.01)	B01J	20/28	Z
B01J 20/30	(2006.01)	B01J	20/30	
B01D 15/08	(2006.01)	B01D	15/08	

請求項の数 12　(全 25 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-19984(P2016-19984)
(22)出願日　平成28年2月4日(2016.2.4)
(65)公開番号　特開2017-137432(P2017-137432A)
(43)公開日　平成29年8月10日(2017.8.10)
審査請求日　平成30年12月20日(2018.12.20)

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉　良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫　敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口　昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤　和彦
(72)発明者　田中　賢哉
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地　旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリオレフィン多孔質焼結成形体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリオレフィンから構成されるポリオレフィン粒子を含み、
厚さが０．０５～１ｍｍであり、
累積細孔分布の大径側から累積１０％、累積９０％に相当するメジアン細孔直径をそれぞれ、Ｄ１０、Ｄ９０としたとき、Ｄ１０／Ｄ９０比が１０以下のメジアン細孔直径分布を有し、
細孔容積が０．１ｃｍ^3／ｇ以上２．０ｃｍ^3／ｇ以下であり、かつ、メジアン細孔直径が１μｍ以上１５μｍ以下であり、かつ、連続空孔を有する、ポリオレフィン多孔質焼結成形体。
【請求項２】
アルミニウム含有量が１ｐｐｍ以上３０ｐｐｍ以下である、請求項１に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。
【請求項３】
塩素含有量が１０ｐｐｍ以下である、請求項１又は２に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。
【請求項４】
前記厚さが０．１～０．８ｍｍである、請求項１～３のいずれか１項に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。
【請求項５】

前記ポリオレフィンが、エチレンの単独重合体である、又は、エチレンと炭素数が３以上のオレフィンとの共重合体である、請求項１～４のいずれか１項に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。
【請求項６】
前記ポリオレフィンが、粘度平均分子量５０万～１０００万であることを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。
【請求項７】
前記ポリオレフィンが、親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマー又はその重合体から選ばれる少なくとも１種の分子鎖をグラフトさせたポリオレフィンである、請求項１～６のいずれか１項に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか１項に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法であって、
前記ポリオレフィン粒子を金型内に充填することによって焼結成形を行う工程を有する、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法。
【請求項９】
請求項１～７のいずれか１項に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法であって、
前記ポリオレフィン粒子を堆積させることによって焼結成形を行う工程を有する、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法。
【請求項１０】
請求項１～７のいずれか１項に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体と、当該ポリオレフィン多孔質焼結成形体が積層された基材と、を備える、積層体。
【請求項１１】
請求項１～７のいずれか１項に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体、又は請求項１０に記載の積層体を含む、吸着固定搬送用シート。
【請求項１２】
請求項１～７のいずれか１項に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体、又は請求項１０に記載の積層体を含む、イムノクロマト法による迅速検査キットの支持体用シート。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はポリオレフィン多孔質焼結成形体に関する。
【背景技術】
【０００２】
液晶用ガラス板や積層セラミックコンデンサ用のグリーンシート等、薄膜状、板状、又はフィルム状の物を固定又は搬送するための手段のひとつに、減圧吸引により上記薄膜等を吸着ステージ上に吸着固定又は吸着搬送する方法がある。その吸着ステージには、吸着面に吸着緩衝材として通気性を有する樹脂多孔体が装着される。これにより、被吸着部材に傷や接触痕が生じるのを防ぐことができる。このような樹脂多孔質焼結成形体としては、剛性やクッション性等の観点から、ポリエチレン粉末を焼結成形して得られる焼結成形体が用いられることがある。
【０００３】
近年、液晶や積層セラミックコンデンサは小型化及び高性能化が急激に進行しており、その原料であるガラス板やセラミックグリーンシートの薄型化が進んでいる。このため、非常に精密な吸着固定又は吸着搬送を行う必要が生じている。したがって、減圧吸引での吸着ステージに装着する吸着緩衝材としても、被吸着部材に接触する表面の高さや堅さ、吸引によってかかる圧力が均一なものが望まれている。更には、経済的な観点から、埃等

を吸引しても圧力損失が小さく、耐久性があるものが望まれている。
【０００４】
このような要求に対して、例えば、特許文献１では、圧力損失が小さい多孔質シートとして、超高分子量ポリエチレンからなるエアークリーナー用フィルターが提案されている。また、例えば、特許文献２では、微細な超高分子量ポリエチレン粒子を焼結成形することで得られたブロック状多孔質焼結成形体を切削する方法で得られる、表面粗さが小さい吸着固定用シートが提案されている。
【０００５】
一方、親水化されたポリオレフィンを主体とする親水性多孔質焼結成形体としては、その吸水機能を利用して、水の吸収、拡散、発散、透過、誘導等の用途に役立てられており、例えば、特許文献３では、冷蔵庫の野菜室やチルド室等の結露水吸収材及び庫内加湿体、エアコン等の加湿エレメント、プリンターのインク吸収体等の用途が提案されている。
【０００６】
更に近年では、エレクトロニクス分野や医療関連分野等でも多孔質焼結成形体が使用されており、より精密に制御された多孔質焼結成形体が求められている。エレクトロニクス分野では、例えば、特許文献４において、空隙率や平均細孔径が規定されたクリーンで薄肉の一軸延伸された超高分子量ポリエチレンが提案されている。また、医療関連分野では、例えば、特許文献５において、採取した検体をろ過するのに適した孔径を有する超高分子量ポリエチレン多孔質焼結成形体が提案されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２００６－２５７８８８号公報
【特許文献２】特開２００６－２６９８１号公報
【特許文献３】特許第１７３９９１１号明細書
【特許文献４】特開２０００－３１７２８０号公報
【特許文献５】特開２０１５－１４６１８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
しかしながら、特許文献１～３に記載の技術では、多孔質シートを薄膜化すること自体は可能であるものの、薄膜にしたときの機械強度や耐久性が低くなる傾向にある。また、通気量や圧力損失の抑制効果も不十分である。また、特許文献４及び５に記載の技術では、親水性を付与した多孔質焼結成形体を用いた溶液の濾過について記載されているが、シート内の性能のばらつきがあり、通気性能や吸水機能の改良が求められている。
【０００９】
本発明は、上記の従来技術が有する課題に鑑みてなされたものであり、高度な吸水性能を確保することが可能であり、圧力損失が少なく、耐久性に優れるポリオレフィン多孔質焼結成形体を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、細孔径分布を制御することにより、薄膜であっても、高度な通気性能や吸水性能を確保することが可能であり、圧力損失が少なく、機械強度や耐久性に優れるポリオレフィン多孔質焼結成形体が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。
【００１１】
すなわち、本発明は以下のとおりである。
〔１〕
ポリオレフィンから構成されるポリオレフィン粒子を含み、
厚さが０．０５～１ｍｍであり、

累積細孔分布の大径側から累積１０％、累積９０％に相当するメジアン細孔直径をそれぞれ、Ｄ１０、Ｄ９０としたとき、Ｄ１０／Ｄ９０比が１０以下のメジアン細孔直径分布を有する、ポリオレフィン多孔質焼結成形体。

〔２〕

細孔容積が０．１ｃｍ^3／ｇ以上２．０ｃｍ^3／ｇ以下であり、かつ、メジアン細孔直径が１μｍ以上１５μｍ以下であり、かつ、連続空孔を有する、〔１〕に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。

〔３〕

アルミニウム含有量が１ｐｐｍ以上３０ｐｐｍ以下である、〔１〕又は〔２〕に記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。

〔４〕

塩素含有量が１０ｐｐｍ以下である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。

〔５〕

前記厚さが０．１～０．８ｍｍである、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。

〔６〕

前記ポリオレフィンが、エチレンの単独重合体である、又は、エチレンと炭素数が３以上のオレフィンとの共重合体である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。

〔７〕

前記ポリオレフィンが、粘度平均分子量５０万～１０００万であることを特徴とする、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の多孔質焼結成形体。

〔８〕

前記ポリオレフィンが、親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマー又はその重合体から選ばれる少なくとも１種の分子鎖をグラフトさせたポリオレフィンである、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体。

〔９〕

〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法であって、

前記ポリオレフィン粒子を金型内に充填することによって焼結成形を行う工程を有する、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法。

〔１０〕

〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法であって、

前記ポリオレフィン粒子を堆積させることによって焼結成形を行う工程を有する、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法。

〔１１〕

〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体と、当該ポリオレフィン多孔質焼結成形体が積層された基材と、を備える、積層体。

〔１２〕

〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体、又は請求項１１に記載の積層体を含む、吸着固定搬送用シート。

〔１３〕

〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のポリオレフィン多孔質焼結成形体、又は請求項１１に記載の積層体を含む、イムノクロマト法による迅速検査キットの支持体用シート。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によって、高度な吸水性能を確保することが可能であり、圧力損失が少なく、耐久性に優れるポリオレフィン多孔質焼結成形体を実現することができる。

【図面の簡単な説明】
【００１３】
【図１】水銀ポロシ測定により得られた、実施例１のポリオレフィン多孔質焼結成形体のメジアン細孔直径分布と累積メジアン細孔直径のチャートを示す。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について、詳細に説明する。以下の本実施形態は本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。
【００１５】
本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体は、ポリオレフィンから構成されるポリオレフィン粒子を含み、厚さが０．０５～１ｍｍであり、累積細孔分布の大径側から累積１０％、累積９０％に相当するメジアン細孔直径をそれぞれ、Ｄ１０、Ｄ９０としたとき、Ｄ１０／Ｄ９０比が１０以下のメジアン細孔直径分布を有する。このように構成されているため、本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体は、高度な通気性能や吸水性能を確保することが可能であり、圧力損失が少なく、機械強度や耐久性に優れる。
【００１６】
一般に、「多孔質焼結成形体」は、金属、セラミック、プラスチック等の粉末を加圧又は無加圧下で加熱を行い、内部に連続した気孔を残した状態で粉末の表層付近を融着させて得られる多孔質焼結成形体を含む。
【００１７】
本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体は、連続空孔を有するものとすることができる。本実施形態において、連続空孔とは、焼結体のある面からその他の面へ連続している空孔を意味する。この空孔は、直線的であっても曲線的であってもよい。また、全体が均一な寸法であってもよいし、例えば表層と内部、あるいは一方の表層と他方の表層とで空孔の寸法を変えたものであってもよい。本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体が上記連続空孔を有していることは、例えば、断面を走査型電子顕微鏡等で観察すること等により確認することができる。
【００１８】
本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体の厚さは、０．０５ｍｍ以上１ｍｍ以下である。上記厚さは、用途等に応じて適宜設定することができるが、好ましくは０．０７ｍｍ以上０．９ｍｍ以下であり、より好ましくは０．１ｍｍ以上０．８ｍｍ以下である。厚さが０．０５ｍｍ以上あることにより、機械的強度が向上し、使用時に破れにくくなる。また、厚さが１ｍｍ以下であることにより、厚さ方向の通気性を向上させることができるだけでなく、ポリオレフィン多孔質焼結成形体をロール状に巻き取ることができるため、産業上極めて有効である。なお、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の厚さは、多孔質焼結成形体を厚さ方向に沿って切断し、その切断面を光学顕微鏡（株式会社キーエンス社製「マイクロスコープＶＨ－Ｚ１００ＵＲ」）を用いて観察することで測定することができる。
【００１９】
本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体は、メジアン細孔分布径範囲が狭く、累積細孔分布の大径側から累積１０％径、累積９０％径に相当する細孔直径をそれぞれ、Ｄ１０、Ｄ９０としたとき、Ｄ１０／Ｄ９０比は１０以下であり、好ましくは８以下であり、より好ましくは６以下である。なお、理論上、Ｄ１０／Ｄ９０比の値が１より小さくなることはない。Ｄ１０／Ｄ９０比が１０以下であることにより、気体等が通過する際にポリオレフィン多孔質焼結成形体にかかる圧力を均等に分散することが可能となり、変形や破損を抑制するだけでなく、耐久性も向上させることができる。また、ポリオレフィン多孔質焼結成形体が薄膜であっても、機械強度の向上、細孔閉塞時の圧力損失の低減等の効果も得られる。更に、濾過性能が向上し、吸水速度を均一化する効果もあるため、イムノ

クロマト法による迅速検査キットでの検査精度を向上させることができる。イムノクロマト法とは、多孔質膜を被検体が試薬を溶解しながらゆっくりと流れる性質（毛細管現象）を応用した免疫測定法である。検体中の抗原は検体滴下部にあらかじめ準備された抗体（標識抗体）と免疫複合体を形成しながら多孔質膜を移動し、多孔質膜にあらかじめ用意されたキャプチャー抗体上に免疫複合体がトラップされ呈色し、それを目視により判定する方法であり、妊娠診断、インフルエンザ診断等で応用されている。多孔質膜は、毛細管現象で検体を入れた展開液を移動させるために使用されるが、Ｄ１０／Ｄ９０比が１０以下である本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体を当該多孔質膜として用いることにより、不要物を厳密に除去でき、必要な免疫複合体を高い確率で展開させることが可能であり、少量の抗原であっても呈色させることができるため、検査精度を向上させることができる。また吸水速度が均一になることにより、キャプチャー抗体上にトラップされる免疫複合体が幅方向で同量となり、呈色度合が均等になるため、人による判定誤差を防ぐことができる。

【００２０】

ポリオレフィン多孔質焼結成形体のＤ１０／Ｄ９０比は、例えば、後述する焼結法において、原料であるポリオレフィン粒子の平均粒径、タップ密度などを後述する好ましい範囲に制御し、ポリオレフィン多孔質焼結成形体製造時の焼成温度／時間、冷却温度／時間などを調整することで、上述した範囲に制御することができる。特に、冷却温度／時間は、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の収縮による変形を抑制する観点から、適宜調整することが好ましい。その具体例としては、ポリオレフィンの融点以上で焼結し、続いて当該融点以下の９５℃～１１５℃に３時間以上置いた後、室温まで冷却することが好ましい。このような冷却温度／時間を採用することで、急激な収縮がより抑制される傾向にある。このような方法等によって、細孔容積やメジアン細孔直径の収縮による変動を小さくし、均等化することができ、結果としてＤ１０／Ｄ９０比が所望の値に制御される傾向にある。更には、ポリオレフィン多孔質焼結成形体（シート）の部位ごとによる特性の違いを小さくすることができ、シートの歪による反りが抑制できるだけでなく、生産を安定化することができる。なお、Ｄ１０／Ｄ９０比は、例えば、後述する実施例に記載の水銀ポロシ法によって測定することができる。

【００２１】

本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体のメジアン細孔直径は、１μｍ以上１５μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは２μｍ以上１４μｍ以下であり、更に好ましくは３μｍ以上１３μｍ以下である。メジアン細孔直径が１μｍ以上であることは、無孔化を防止でき、細孔毎に十分な通気量、又は吸水量を確保することができる点から好ましい。一方、メジアン細孔直径が１５μｍ以下であることは、単位体積当たりの連続空孔の数を増加させることが可能で、一部の空孔が閉塞しても圧力損失を少なくすることができ、長期にわたって十分な流量を確保することができるし、機械強度も向上する点から好ましい。また、毛管現象による吸水機能を十分に発揮することができ、吸水速度がより向上する傾向にある。ポリオレフィン多孔質焼結成形体のメジアン細孔直径は、後述する原料であるポリオレフィン粒子の平均粒径、タップ密度、及び製造時の焼成温度／時間や圧縮温度／圧力／時間によって制御することができる。なお、メジアン細孔直径は、例えば、後述する実施例に記載の水銀ポロシ法によって測定することができる。

【００２２】

本実施形態におけるポリオレフィン多孔質焼結成形体の細孔容積は、０．１ｃｍ^3／ｇ以上２．０ｃｍ^3／ｇ以下であることが好ましく、より好ましくは０．２ｃｍ^3／ｇ以上１．８ｃｍ^3／ｇ以下であり、更に好ましくは０．３ｃｍ^3／ｇ以上１．６ｃｍ^3／ｇ以下である。細孔容積が０．１ｃｍ^3／ｇ以上であることは、気体、液体が通過、及び保持するのに必要なポリオレフィン多孔質焼結成形体中の空間を確保することができる点から好ましい。一方、細孔容積が２．０ｃｍ^3／ｇ以下であることは、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の強度が高くなる点から好ましい。ポリオレフィン多孔質焼結成形体の細孔容積は、後述する原料であるポリオレフィン粒子の平均粒径、タップ密度、及び製造時の焼成温

度／時間や、圧縮温度／圧力／時間によって制御することができる。なお、細孔容積は、例えば、後述する実施例に記載の水銀ポロシ法によって測定することができる。

【００２３】

上記のとおり、本実施形態におけるポリオレフィン多孔質焼結成形体は、成形体強度と流路確保のバランスの観点から、細孔容積が０．１ｃｍ^3／ｇ以上２．０ｃｍ^3／ｇ以下であり、かつ、メジアン細孔直径が１μｍ以上１５μｍ以下であり、かつ、連続空孔を有することがとりわけ好ましい。

【００２４】

本実施形態におけるポリオレフィン多孔質焼結成形体のアルミニウム含有量は、１ｐｐｍ以上３０ｐｐｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１．５ｐｐｍ以上２５ｐｐｍ以下であり、更に好ましくは２ｐｐｍ以上２０ｐｐｍ以下である。ポリオレフィン多孔質焼結成形体のアルミニウム含有量が３０ｐｐｍ以下であることは、ポリオレフィンの熱劣化により生成する低分子量成分も少なくなり、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の着色も少なくなる傾向にある点から好ましい。なお、アルミニウムは、ポリオレフィン粒子より高硬度、高耐熱性の水酸化アルミニウム粒子になることが知られており、成形加工時に隣接する粒子と融着し難いため、脱落したり、微細な細孔を詰まらせたり、表面粗さが大きくなる等の問題を避ける上でも、上記範囲に調整することが好ましい。一方、アルミニウム含有量が１ｐｐｍ以上であることは、ポリオレフィン多孔質焼結成形体での生菌の増殖が抑制され、呈色に干渉する成分を不活化することができる点から好ましい。ポリオレフィン多孔質焼結成形体のアルミニウム含有量は、例えば、単位触媒あたりのエチレン系重合体の生産性により制御することが可能である。エチレン系重合体の生産性は、例えば、製造する際の反応器の重合温度や重合圧力やスラリー濃度により制御することが可能である。つまり、本実施形態に係るエチレン系重合体の生産性を高くするには、例えば、重合温度を高くする、重合圧力を高くする、及び／又はスラリー濃度を高くすることが挙げられる。他の方法としては、例えば、エチレン系重合体を重合する際の、助触媒成分の種類の選択や、助触媒成分の濃度を低くすることや、エチレン系重合体を酸やアルカリで洗浄することでもアルミニウム含有量を制御することが可能である。なお、触媒由来のアルミニウム量の測定は、例えば、後述する実施例に記載の方法により行うことができる。

【００２５】

本実施形態におけるポリオレフィン多孔質焼結成形体の塩素含有量は、１０ｐｐｍ以下であることが好ましく、より好ましくは８ｐｐｍ以下であり、更に好ましくは５ｐｐｍ以下であり、少ないほど好ましい。ポリオレフィン多孔質焼結成形体の塩素含有量が１０ｐｐｍ以下であることは、吸引搬送シートとして使用した場合、塩素及び塩酸の影響を受けやすい吸引固定板やセラミックグリーンシート等の腐食を抑制することができる点から好ましい。また、イムノクロマト法による迅速検査キットの支持体やアフェレシス治療用のフィルター、人工透析等用のフィルター、各種インプラント、生体分析キット等のプレフィルター等の医療医薬用途に使用される場合には、酸を発生させる塩素の含有量を少なくすることが極めて重要となる。ポリオレフィン多孔質焼結成形体の塩素含有量は、後述する触媒を使用して、重合条件等を適宜調整することで制御することができる。また、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の塩素含有量は、例えば、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

【００２６】

ポリオレフィン多孔質焼結成形体の素材として用いられるポリオレフィンとしては、以下に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－ペンテン－１などの単独重合体、エチレンやプロピレンと他のα－オレフィンとの共重合体、エチレンと酢酸ビニルの共重合体、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸及びこれらのエステルとの共重合体などが挙げられる。これらポリオレフィンの中でも、焼結成形に好適な粉末を容易に得ることができる、焼結成形を容易に行うことができる、耐薬品性に優れている、比較的柔らかく適度な剛性がある等の理由から、エチレンの単独重合体、エチレンと他のα－オレフィンとの共重合体であるエチレン共重合体、プロピレンの単独重合体、

及びプロピレンとエチレン等の他のα－オレフィンとの共重合体であるプロピレン共重合体が、好適に適用できる。上記において、他のα－オレフィンとしては、以下に限定されないが、例えば、炭素数４～２０のα－オレフィンが挙げられ、具体的には、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－トリデセン、１－テトラデセン等が挙げられる。本実施形態においては、剛性や焼結成形の容易さの観点から、ポリオレフィンが、エチレンの単独重合体である、又は、エチレンと炭素数が３以上のオレフィンとの共重合体であることがとりわけ好ましい。

【００２７】

本実施形態におけるポリオレフィンの密度は、８９０ｋｇ／m^3以上９７０ｋｇ／m^3以下であることが好ましい。ポリオレフィン多孔質焼結成形体に十分な剛性を持たせるという観点から、密度の下限は８９０ｋｇ／m^3が好ましく、９００ｋｇ／m^3がより好ましく、９１０ｋｇ／m^3がさらに好ましい。また、取扱い性の容易さの観点から、密度の上限は９７０ｋｇ／m^3が好ましく、９６０ｋｇ／m^3がより好ましい。ここでポリエチレンの密度は、例えば、ＪＩＳ　Ｋ　７１１２：１９９９に準拠し、密度勾配管法（２３℃）により測定して得ることができる。

【００２８】

本実施形態におけるポリオレフィンの粘度平均分子量（Ｍｖ）は、５０万以上１０００万以下であることが好ましく、より好ましくは７５万以上９００万以下であり、さらに好ましくは１００万以上８００万以下である。粘度平均分子量（Ｍｖ）が５０万以上であることにより、焼結成形時に空孔の形成を阻害する要因となる樹脂の流動がより少なくなり、気孔率等の制御がより容易になる。一方、粘度平均分子量（Ｍｖ）が１０００万以下であることにより、隣り合う粒子同士の融着性に優れ、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の強度が向上し、加工性も向上する傾向にある。ポリオレフィンの粘度平均分子量（Ｍｖ）は、例えば、後述する触媒を用い、重合条件等を適宜調整することで調整することができる。具体的には、重合系に連鎖移動剤として水素を存在させるか、又は重合温度を変化させること等によって粘度平均分子量（Ｍｖ）を調節することができる。

【００２９】

本実施形態のポリオレフィンの粘度平均分子量（Ｍｖ）は、デカリン中にポリオレフィンを異なる濃度で溶解した溶液を用意し、該溶液の１３５℃における溶液粘度を測定する。このようにして測定された溶液粘度から計算される還元粘度を濃度０に外挿し、極限粘度を求め、求めた極限粘度［η］（ｄＬ／ｇ）から、以下の数式（Ａ）により算出することができる。より具体的には、例えば、実施例に記載の方法により測定することができる。

$$Mv=(5.34\times10^4)\times[\eta]^{1.49} \quad \cdots(A)$$

【００３０】

本実施形態におけるポリオレフィン粒子の平均粒径は、２０μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは２５μｍ以上９０μｍ以下であり、更に好ましくは３０μｍ以上８０μｍ以下である。ポリオレフィン粒子の平均粒径が２０μｍ以上であることにより、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の空孔の形成が容易になり、十分な通気量、及び吸水量を確保することがより容易になる傾向にある。一方、平均粒径が１００μｍ以下であることにより、表面粗さ（Ｒａ）や表面気孔径が小さくなり、通気性を有するシートが、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の内部に吸引され撓むことを抑制できる傾向にある。ポリオレフィン粒子の平均粒径は、例えば、後述する触媒を用い、重合条件等を適宜調整することで調整することができる。具体的には、重合後に上記範囲に入るような大きさの触媒を使用してポリオレフィン粒子を生成させるか、又は重合条件によって生成するポリオレフィン粒子量を制御することによって平均粒径を調整することができる。その他、分級等によって上記範囲にはいるポリオレフィン粒子を選別してもよい。なお、ポリオレフィンの平均粒径は、累積重量が５０％となる粒子径であり、例えば、レーザ回析式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所社製「ＳＡＬＤ－２１００」）を用い、メタノー

ルを分散媒として測定することができる。

【００３１】

本実施形態におけるポリオレフィン粒子の１０６μｍ以上の粒子（以下、「粗粒」ともいう。）の割合は、１．０％以下であることが好ましく、０．８％以下であることがより好ましく、０．５％以下がさらに好ましい。ポリオレフィン粒子の粒径１０６μｍ以上の粒子の割合が、１．０％以下であることにより、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の表面開口径やメジアン細孔直径等がより均一になり、吸引搬送シートとして使用した場合は、局部的な通気圧力による被吸引吸着体の変形が起こりにくい等の傾向がある。また、クロマトグラフとして使用した場合では、通水速度が均一になり、より高精度に分離することができる傾向にある。粒径１０６μｍ以上の粒子の割合を１．０％以下とする方法としては、特に限定されず、重合で直接得てもよいし、重合で得られた粉末を分級によって上記の範囲にしてもよい。また、一度粉末以外の形状に賦形した物を常温又は低温下で機械粉砕を施して、上記の範囲の物を得てもよいし、機械粉砕した物を分級して得てもよい。更には、溶媒で溶解した後、貧溶媒を加えて析出させ、粉末化した物でもよい。なお、粒径１０６μｍ以上の粒子の割合は、例えば、ＪＩＳ Ｚ８８０１に記載の１０６μｍのふるいを使用して通過させた際の、篩上の粒子質量の分級前の全粒子質量の割合で算出することができる。

【００３２】

本実施形態におけるポリオレフィン粒子のタップ密度は、０．３０ｇ／ｃｍ^{3}以上０．５５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、より好ましくは０．３２ｇ／ｃｍ^{3}以上０．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、更に好ましくは０．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上０．４５ｇ／ｃｍ^{3}以下である。タップ密度は、凝集体や異形状の粒子が少なく、球形状に近く、規則的な表面構成を有するものほど増加する傾向にある。タップ密度が０．３０ｇ／ｃｍ^{3}以上であることにより、粒子の流動性が高くなり焼結成形する金型等への充填がより容易となる傾向にある。一方、タップ密度が０．５５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることによって、粒子が密に充填されすぎるのを防止し、適度な細孔容積やメジアン細孔直径が保たれる傾向にある。その結果、ポリオレフィン多孔質焼結成形体としては十分な通気量や吸水量が確保される傾向にある。

【００３３】

本実施形態におけるポリオレフィン粒子のタップ密度は、例えば、重合後のスラリーを内温を３０℃以上４０℃以下に調整したフラッシュタンクに導入し、加湿した不活性ガスを液中にブローすることによって制御することができる。不活性ガスとしては、以下に限定されないが、例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等が挙げられる。また不活性ガス中の水分の含有量は１体積％以上１０体積％以下が好ましく、２体積％以上８体積％以下がより好ましく、３体積％以上５体積％以下がさらに好ましい。また、加湿した不活性ガスをブローする際のスラリーの滞留時間は０．１～２時間が好ましく、０．３～１．５時間がより好ましく、０．５～１．０時間がさらに好ましい。また、ポリオレフィン粒子を製造する際に発生する急重合反応による発熱量を抑制することでタップ密度を制御することもできる。具体的には、例えば、エチレンガス、溶媒、触媒等を連続的に重合系内に供給し、生成したエチレン重合体と共に連続的に排出する連続式重合にすること、触媒導入ライン出口を、エチレン導入ラインの出口から可能な範囲で離れた位置にすること、触媒フィード濃度を薄くすること等により、急重合反応や反応槽壁への付着物が減少する傾向にあり、異形状のポリオレフィン粒子やポリオレフィン粒子の凝集体が低減される傾向にある。なお、ポリオレフィン粒子のタップ密度は、例えば、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

【００３４】

本実施形態において、ポリエチレン粒子の製造方法における重合法としては、以下に限定されないが、例えば、スラリー重合法、気相重合法、溶液重合法により、エチレン、又はエチレンを含む単量体を（共）重合させる方法が挙げられる。このなかでも、重合熱を効率的に除熱できるスラリー重合法が好ましい。スラリー重合法においては、媒体として

不活性炭化水素媒体を用いることができ、さらにオレフィン自身を媒体として用いることもできる。

【００３５】

上記不活性炭化水素媒体としては、特に限定されないが、具体例としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチルクロライド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素又はこれらの混合物等を挙げることができる。

【００３６】

本実施形態では、炭素数が６以上かつ１０以下の炭化水素媒体を用いることが好ましい。炭素数が６以上であれば、ポリオレフィン重合時の副反応や、ポリオレフィンの劣化によって生じる低分子量成分が比較的溶解しやすく、ポリオレフィンと重合媒体を分離する工程で除去されやすい。ポリオレフィン粒子中の低分子量成分を低減することで、ポリオレフィン多孔質焼結成形体成形時の加熱による樹脂の流動を抑制できるため、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の細孔容積、メジアン細孔直径、Ｄ１０／Ｄ９０比を制御しやすくなる傾向にある。一方、炭素数が１０以下であれば、ポリオレフィン中に残存する低分子量成分（媒体）が少なくなり、反応槽へのポリエチレン粒子の付着等が抑制されて、工業的に安定的な運転が行える傾向にある。

【００３７】

本実施形態のポリオレフィンの製造方法における重合温度は、通常、３０℃以上１００℃以下が好ましく、３５℃以上９５℃以下がより好ましく、４０℃以上９０℃以下がさらに好ましい。重合温度が３０℃以上であれば、工業的に効率的な製造が行えるとなる傾向にある。一方、重合温度が１００℃以下であれば、連続的に安定的な運転が行えるとなる傾向にある。

【００３８】

本実施形態において、ポリオレフィンの製造方法における重合圧力は、通常、常圧以上２ＭＰａ以下が好ましく、より好ましくは０．１ＭＰａ以上１．５ＭＰａ以下、さらに好ましくは０．１ＭＰａ以上１．０ＭＰａ以下である。

【００３９】

重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行なうことができるが、連続式で重合することが好ましい。エチレンガス、溶媒、触媒等を連続的に重合系内に供給し、生成したポリオレフィンと共に連続的に排出することで、急激なエチレンの反応による部分的な高温状態を抑制することが可能となり、重合系内がより安定化する傾向にある。系内が均一な状態でエチレンが反応すると、ポリマー鎖中に分岐や二重結合等が生成されることが抑制される傾向にある。これにより、低分子量成分が少なく、タップ密度が本実施形態の範囲となるポリオレフィンが得られやすくなる。よって、重合系内がより均一となる連続式が好ましい。本実施形態におけるポリオレフィン粒子の製造方法においては、重合を反応条件の異なる２段以上に分けて行なうことが好ましい。

【００４０】

ポリオレフィン粒子の分子量の調整は、例えば、西独国特許出願公開第３１２７１３３号明細書に記載されているように、重合系に水素を存在させるか、又は重合温度を変化させること等によって調節することができる。重合系内に連鎖移動剤として水素を添加することにより、分子量を適切な範囲で制御しやすくなる。重合系内水素を添加する場合、水素のモル分率は、０ｍｏｌ％以上３０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、０ｍｏｌ％以上２５ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、０ｍｏｌ％以上２０ｍｏｌ％以下であることがさらに好ましい。

【００４１】

ポリオレフィン粒子の製造方法における溶媒分離方法は、例えば、デカンテーション法、遠心分離法、フィルター濾過法等によって行うことができ、ポリエチレンと溶媒との分

離効率が良い遠心分離法がより好ましい。溶媒分離後にポリオレフィンに含まれる溶媒の量は、特に限定されないが、ポリオレフィンの質量に対して７０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは６０質量％以下、さらに好ましくは５０質量％以下である。ポリオレフィンに含まれる溶媒が少量の状態で溶媒を乾燥除去することにより、溶媒中に含まれるアルミニウム等の金属成分や塩素がポリオレフィン中に残存しにくい傾向にある。これらの成分が残存しないことにより、アルミニウム変性物が脱落したり、微細な細孔を詰まらせたり、表面粗さを大きくすること、及び吸引固定板やセラミックグリーンシート等の腐食等が抑制される傾向にある。

【００４２】

本実施形態において、ポリオレフィン粒子の製造に使用される触媒成分は特に限定されず、例えば、チーグラー・ナッタ触媒、メタロセン触媒、フィリップス触媒等を使用して製造することが可能である。チーグラー・ナッタ触媒としては、特許第５７６７２０２号明細書に記載のものを好適に使用することができ、メタロセン触媒としては、以下に限定されないが、例えば、特開２００６－２７３９７７号公報に記載のものを好適に使用することができる。

【００４３】

本実施形態において、触媒の平均粒子径は、０．１～１０μｍが好ましく、より好ましくは０．２～９μｍ、さらに好ましくは０．５～８μｍの範囲である。平均粒径が０．１μｍ以上であれば、得られるポリオレフィン粒子の飛散や付着といった問題を防止できる傾向にある。また、１０μｍ以下であると、ポリオレフィン粒子が大きくなりすぎて重合系内で沈降したり、ポリオレフィン粒子の後処理工程でのラインの閉塞等の問題を防止できる傾向にある。触媒の粒径分布は可能な限り狭い方が好ましく、篩や遠心分離、サイクロンによって、微粉粒子と粗粉粒子を除去することができる。

【００４４】

ポリオレフィン粒子を合成するために使用した触媒の失活方法は、特に限定されないが、ポリオレフィンと溶媒を分離した後に実施することが好ましい。溶媒と分離した後に触媒を失活させるための薬剤を導入することで、溶媒中に溶解している触媒成分等の析出を抑制することができ、触媒成分由来のアルミニウムや塩素を低減することができる。触媒系を失活させる薬剤としては、以下に限定されないが、例えば、酸素、水、アルコール類、グリコール類、フェノール類、一酸化炭素、二酸化炭素、エーテル類、カルボニル化合物、アルキン類等を挙げることができる。

【００４５】

ポリオレフィン粒子の製造方法における乾燥温度は、通常、５０℃以上１５０℃以下が好ましく、５０℃以上１４０℃以下がより好ましく、５０℃以上１３０℃以下がさらに好ましい。乾燥温度が５０℃以上であれば、効率的な乾燥が可能である。一方、乾燥温度が１５０℃以下であれば、ポリオレフィン粒子の凝集や熱劣化を抑制した状態で乾燥することが可能である。本実施形態においては、上記のような各成分以外にもポリエチレンの製造に有用な他の公知の成分を含むことができる。

【００４６】

このポリオレフィン粒子を用いてポリオレフィン多孔質焼結成形体を得るためには、焼結成形の手法が好適に用いられる。焼結成形は、例えば該ポリオレフィン粒子を金属等の材料の平板上に均一に散布して、加熱・冷却することでも得られるし、或いは該ポリオレフィン粒子を金属等の材料の平板上に均一に散布して加熱し、加熱中又は加熱後に更にその上に金属等の材料の平板を重ねて冷却し、金属等の材料の平板の面を転写する方法もある。或いは、例えば、金属等の材料の連続したベルトの上に該粒子を均一に散布して加熱中又は加熱後に金属等の材料で出来たロールやベルトで挟んで冷却する方法もある。更には、該粒子を所望の空間をもった金型に充填して金型ごと加熱してもよいし、該粒子を入れた所望の空間を持った金型の中に熱風や該粒子の融着を阻害しない熱媒を通すことで加熱してもよい。更には、上記成形法を用いて成形したポリオレフィン多孔質焼結成形体をスライス加工、又はスカイブ加工する方法等が好適に用いられる。

【００４７】
スカイブ加工では、円柱状、円筒状など所望形状に賦型された成形体から、「大根の桂剥き」のように、焼結体の周方向に渦巻き状に芯に向かってフィルム状に剥取る（切削する）ことにより、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の切削シートが得られるが、円柱状、円筒状などの厚みのある成形体では、メジアン細孔直径やＤ１０／Ｄ９０比などが場所によって変動する傾向にあり、本実施形態においては、これらの成形手法の内、金型中にポリオレフィン粒子を充填し、これを加熱・冷却する金型法、及び該ポリオレフィン粒子をベルト上に均一に散布して連続的に加熱・冷却する連続焼結法（堆積法）がとりわけ好ましい。
【００４８】
上記のとおり、本実施形態に係るポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法は、ポリオレフィン粒子を金型内に充填することによって焼結成形を行う工程を有する（金型法）。また、本実施形態に係るポリオレフィン多孔質焼結成形体の他の製造方法は、ポリオレフィン粒子を堆積させることによって焼結成形を行う工程を有する（堆積法）。
【００４９】
金型を使用して焼結成形をする場合には、成形後の後処理等を勘案すると、金型ごと加熱する方法が好適に用いられる。金型ごと加熱する方法としては、熱風炉やヒーターを備えた炉の中に投入してもよいし、金型中に流路を設けて、熱媒を通すことでもよい。
【００５０】
連続焼結法は、例えば、回転式のスチールベルト、低速回転ローラー付パウダー供給ホッパー、摺り切り部、加熱部、圧延ローラーからなる装置を使用して実施することができる。すなわち、得られたポリエチレン粒子をホッパーから連続的に移動式のスチールベルト上に堆積させ、ベルト（堆積部はスチールベルト上）からクリアランスを設けた擦切り部を通過させることで、任意の厚さで均一に堆積させることができる。次に、加熱炉に連続的に投入し、ベルト上から任意の厚さのクリアランスを設けた１００℃以上に加熱した圧延ローラーを通した後、室温で冷却することで任意の厚みで、細孔容積、メジアン細孔直径、細孔分布を制御したポリオレフィンポリオレフィン多孔質焼結成形体を得ることができる。
【００５１】
いずれの場合も、金型或いはベルトなどの加熱する材料の表面温度は、（使用するポリオレフィンの融点＋２０℃）～（使用するポリエチレンの融点＋１００℃）の範囲に保持することが好ましい。金型或いはベルトなどの材料の表面温度を（使用するポリエチレンの融点＋２０℃）以上とすることで、強固に融着し、強度が向上すると共にポリオレフィン多孔質焼結成形体の表面粗度が低くなる傾向にある。また、金型或いはベルトなどの材料の表面温度を（使用するポリエチレンの融点＋１００℃）以下とすることで、過熱によるポリエチレンの劣化を防止できると共に、激しい流動を抑制し、その結果適正な細孔容積、メジアン細孔直径、細孔分布を確保できる傾向にある。
【００５２】
焼結成形に用いる金型或いはベルトなどの材料の材質は、加熱時の温度に耐えること及び加熱時に発生するポリエチレンの熱膨張に耐える物であれば特に限定されない。通常は金属製の金型が好適に使用される。金属の中でも、アルミニウムや真鍮などが比較的軽量で熱伝導率がよいことから好適に使用される。これら金属は、そのまま用いてもよいし、表面にクロムやニッケルなどで鍍金を施すことも可能である。このとき、用いる金型或いはベルトなどの材料の該ポリオレフィンが接する面の少なくとも片面は、表面粗さが、最大高さ（Ry）で、１０μｍ以下に仕上げられていることが好ましく、より好ましくは５μｍ以下である。金型或いはベルトなどの材料のポリエチレンが接する面の表面粗さが、最大高さ（Ry）で１０μｍ以下とすることで、その面が焼結成形時にポリオレフィンに転写されることを防止でき、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の表面粗度を所望の範囲に制御できる傾向にある。ここでいう、表面粗さの最大高さ（Ry）は、先端が０．１ｍｍＲの測定子を用い、接触法によってＪＩＳ Ｂ０６０１－１９９４に従って測定した値で

ある。

【００５３】

本実施形態において、ポリオレフィン多孔質焼結成形体が親水化されていることが好ましい。本実施形態における親水化処理方法としては、以下に限定されないが、例えば、界面活性剤を用いる方法、グラフト重合処理による方法が挙げられる。本実施形態においては、ポリオレフィンが、親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマー又はその重合体から選ばれる少なくとも１種の分子鎖をグラフトさせたポリオレフィンであることが好ましい。

【００５４】

界面活性剤としては、以下に限定されないが、例えば、スルホン酸型陰イオン系界面活性剤（Ａ）、並びに、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、及びソルビタン脂肪酸エステルからなる群より選択される非イオン系界面活性剤のうちの１種又は２種以上の混合体（Ｂ）が挙げられる。前記（Ａ）、（Ｂ）は、それぞれ、ポリオレフィン粒子１００質量部に対して０～３．０質量部の範囲で、かつ、０．０５≦（Ａ）＋（Ｂ）≦３．０（質量部）の範囲で添加混合することが好ましい。スルホン酸型陰イオン系界面活性剤（Ａ）、非イオン界面活性剤（Ｂ）を上記範囲内で添加すると、ポリオレフィン粒子の焼結成形体において、十分な強度が得られる傾向にある。

【００５５】

スルホン酸型陰イオン系界面活性剤（Ａ）としては、以下に限定されないが、例えば、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、コハク酸エステルスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩等が挙げられる。

【００５６】

非イオン界面活性剤（Ｂ）のうち、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルとしては、以下に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルとしては、以下に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンソルビットテトラオレート等が挙げられる。ポリオキシエチレン脂肪酸エステルとしては、以下に限定されないが、例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート等が挙げられる。また、ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、以下に限定されないが、例えば、ポリグリセリンモノイソステアレート等が挙げられる。グリセリン脂肪酸エステルとしては、以下に限定されないが、例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレート等が挙げられる。ソルビタン脂肪酸エステル系非イオン界面活性剤としては、以下に限定されないが、例えば、ソルビタンモノラウレート等が挙げられる。これらの非イオン界面活性剤は、１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００５７】

上述した界面活性剤は、上記ポリオレフィン粒子に、均一に分散付着させることが好ましい。界面活性剤の親水性付与処理は、具体的には、乾式混合が好ましい。例えば、高速ミキサー等の公知のブレンダーを用いて、上述したポリオレフィン粒子、界面活性剤、及び好ましくは少量の水を共存させて混合する。このとき、熱安定剤、離型剤等の所定の添加剤を加えてもよい。なお、界面活性剤による親水性付与処理を行う場合、上記のようにポリオレフィン粒子の状態で行ってもよいが、ポリオレフィン多孔質焼結成形体成形工程の後に行ってもよい。

【００５８】

ポリオレフィン多孔質焼結成形体を構成するポリオレフィン粒子を親水化する方法としては、上記のように、界面活性剤を用いる方法の他、グラフト重合処理を行う方法も適用できる。なお、グラフト重合処理を行う場合、ポリオレフィン多孔質焼結成形体を成形した後に、所定の親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマー又はその重合体から選ば

れる少なくとも１種の分子鎖をグラフトさせてもよく、又は予めポリオレフィン粒子に、所定の親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマー又はその重合体から選ばれる少なくとも１種の分子鎖をグラフトさせた後に成形してもよい。本実施形態においては、予めポリオレフィン粒子に、所定の親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマー又はその重合体から選ばれる少なくとも１種の分子鎖をグラフトさせ、その後に焼結成形を行う場合には、融着力を高めるために、グラフト重合処理を行っていないポリオレフィン粒子も併せて混合した状態で焼結成形を行うことが好ましい。

【００５９】

グラフト重合に使用する、前記親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマーとは、エチレン性不飽和基、すなわちグラフト反応が生じるための重合性二重結合を有しているモノマーである。また、少なくとも、１つ以上の重合性二重結合を有する化合物であればよく、それ自身が重合してマクロマーとなるものであってもよいし、それ自身は単独重合体を形成しないものであってもよい。これらのエチレン性不飽和基含有モノマーは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

【００６０】

エチレン性不飽和基含有モノマーの親水性は、親水性官能基に由来する物性であることから、エチレン性不飽和基含有モノマーが、ホスホリルコリン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基、スルホ基、又はその塩から選ばれる少なくとも１種の官能基を有するものであることが好ましい。

【００６１】

その他の親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマーとしては、以下に限定されないが、例えば、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシル基を有するモノマー、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー、２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン等のアミノ基を有するモノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド等のアミド基を有するモノマー、メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシプロピルアクリレート等のアルコキシ基を有するモノマー、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸リチウム、スチレンスルホン酸アンモニウム等のスルホ基又はその塩を有するモノマー等が挙げられる。

【００６２】

親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマー又はその重合体から選ばれる少なくとも１種の分子鎖を、ポリオレフィン粒子を構成する重合体にグラフトさせる方法としては、ポリオレフィンに発生させたラジカルを開始点として、親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマーを導入し得る方法であれば、特に限定されない。例えば、コロナ放電やグロー放電により発生するプラズマによる方法、オゾンに代表されるような活性ガスによる方法、ベンゾフェノン、アセトフェノン等の光増感剤と紫外線等の活性光線による方法、電離放射線による方法、各種ラジカル開始剤による方法等が挙げられる。均一性に優れることから、活性光線又は電離放射線の照射によってラジカルを生成させる方法が好ましい。前記電離放射線とは、物質と作用して電離現象を起こすことができる放射線である。例えば、γ線、Ｘ線、β線、電子線、α線等が挙げられるが、工業生産に向いており、かつ、特に均一にラジカルを生成させることができるγ線が好ましい。

【００６３】

ラジカルが生成したポリオレフィン粒子又はその成形体と、上記親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマーとの接触は、気相中で行っても、液相中で行ってもよく、特に限定されないが、より均一にグラフトさせることができる液相で行う方法が好ましい。また、グラフト重合の均一性を高めるために、親水性を有するエチレン性不飽和基含有モノマーは、あらかじめ溶媒中に溶解させてから用いることが好ましい。さらに、これらの液相は、溶存酸素を除去した液相であることが好ましい。液相から溶存酸素を除去すること

により、ラジカルの重合活性を不用意に奪うことなく有効利用することが可能となり、成形体の親水化がより均一に進行する傾向にある。

【００６４】

本実施形態におけるグラフト処理により製造した親水性ポリオレフィン多孔質焼結成形体は、親水性官能基が共有結合によってポリオレフィンと結合しているため、吸水機能が失われることなく、界面活性剤などの不純物になり得る化合物の溶出も無いためクリーン性が求められる精密工業用途や医療用途等に好適に使用することができる。

【００６５】

本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体は、別のシートと積層して使用することもできる。すなわち、本実施形態の積層体は、本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体と、当該ポリオレフィン多孔質焼結成形体が積層された基材と、を備える。ポリオレフィン多孔質焼結成形体と別のシートを積層させるには、接着剤等を用いて接着してもよいし、熱によって融着させてもよい。本実施形態における基材としては、以下に限定されないが、例えば、ポリオレフィン多孔質焼結体等の有機焼結体、セラミック等の無機焼結体、金属焼結体等が挙げられる。

【００６６】

通気性を確保するために、ポリオレフィン多孔質焼結成形体とシートとを部分的に接着、及び／又は熱による融着をすることが好ましい。このような積層方法としては、特に限定されないが、例えば、スプレー式粘着剤、接着剤を用いて点状、繊維状等の接着面の形成する方法、グラビアコータ、ロールコータ、スクリーン印刷機等を用いて点状、網目状、筋状等に接着面を形成する方法、粒子形状、ネット形状の熱可塑性樹脂を介して、加圧加熱して融着させる方法、超音波ウエルダー機、超音波ミシン等を用いスポット溶接させる方法、シートと接するポリオレフィン多孔質焼結成形体の表面をわずかに溶融することで融着させる方法等により行うことができる。中でも、スプレー式接着剤を用い点状、繊維状等の接着面を形成する方法は簡便であるため好ましい。

【００６７】

スプレー式粘着剤及び接着剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、α－オレフィン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ウレタン系樹脂、エーテル系セルロース、ニトロセルロース、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリベンズイミダゾール系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、メラミン系樹脂、ユリア系樹脂、レゾルシノール系樹脂、エチレン酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂、クロロプレンゴム系樹脂、スチレンブタジエンゴム系樹脂、ニトリルゴム系樹脂、シアノアクリレート系樹脂、水性高分子、イソシアネート系樹脂、シリコーン系樹脂、変性シリコーン系樹脂、フェノール系樹脂、フッ素系樹脂、もしくはエチレン酢酸ビニル樹脂ホットメルト、反応性ホットメルト、ポリアミド樹脂ホットメルト、ポリウレタンホットメルト、ポリオレフィンホットメルト等の既存のものを採用可能である。

【００６８】

ポリオレフィン多孔質焼結成形体と基材を積層させる際に、接着剤付きの織布を使用することもできる。接着剤層を織布の線状部分上のみに設ける公知の方法（例えば、特開２００９－１６７２７５号公報に記載）を用いることもできる。

【００６９】

本実施形態によって得られるポリオレフィン多孔質焼結成形体は、吸着固定搬送用シート等の一般工業部材として利用可能であるほか、イムノクロマト法による迅速検査キットの支持体用シート、アフェレシス治療用のフィルター、人工透析等用のフィルター、各種インプラント、生体分析キット等のプレフィルター、剛性の低いフィルター等の支持体、イオン交換樹脂の支持体等のライフサイエンス分野や、プリンタヘッド用インク吸収体、固体電解質の支持体、燃料電池用部材、リチウムイオン二次電池や鉛蓄電池のセパレータ等のエレクトロニクス分野においても利用可能である。すなわち、本実施形態に係る吸着

固定搬送用シートは、本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体、又は本実施形態の積層体を含むものである。また、本実施形態に係るイムノクロマト法による迅速検査キットの支持体用シートは、本実施形態のポリオレフィン多孔質焼結成形体、又は本実施形態の積層体を含むものである。

【実施例】

【００７０】

以下、実施例及び比較例を用いて本実施形態をさらに詳しく説明するが、本実施形態は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

各物性の測定は以下のとおりに行った。

【００７１】

（１）細孔容積、メジアン細孔直径、及びＤ１０／Ｄ９０比

厚さ０．５ｍｍ未満のポリオレフィン多孔質焼結成形体を幅２０ｍｍ×長さ１５０ｍｍに、厚さ０．５ｍｍ以上のポリオレフィン多孔質焼結成形体を幅２０ｍｍ×長さ５０ｍｍに、それぞれ切り出し、各々２枚を重ねて試験片とした。この試験片について、ＪＩＳＲ１６５５に準拠し、下記測定条件で細孔容積及びメジアン細孔直径を測定した。

≪測定条件≫

使用装置：オートポアＩＶ９５００（島津製作所社製）

使用水銀：再生水銀

水銀表面張力：４８５ｄｙｎｅｓ／ｃｍ

水銀接触角：１３０°

測定最大圧力：４４，５００ｐｓｉａ

【００７２】

算出の方法につき、図１を用いて説明する。図１は、実施例１のポリオレフィン多孔質焼結成形体の細孔容積の測定結果を示すチャートであり、横軸にメジアン細孔直径を示し、縦軸右側は横軸の直径の細孔容積（単位細孔容積）を示し、縦軸左側は大径側からの累積細孔容積の割合を示す。

【００７３】

図１から、累積１０％径、累積９０％径に相当する細孔直径をそれぞれ、Ｄ１０、Ｄ９０としたとき、実施例１のＤ１０は１３．８３μｍであり、Ｄ９０は５．０７μｍであった。すなわち、実施例１のＤ１０／Ｄ９０比は２．７３であった。

【００７４】

（２）アルミニウム含有量、及び塩素含有量

ポリオレフィン多孔質焼結成形体を幅１ｍｍ×長さ１ｍｍに切り出した試料をマイクロウェーブ分解装置（型式ＥＴＨＯＳ　ＴＣ、マイルストーンゼネラル社製）を用いて加圧分解し、内部標準法にて、ＩＣＰ－ＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析装置、型式Ｘシリーズ　Ｘ７、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）により、ポリオレフィン多孔質焼結成形体中のアルミニウム元素濃度を測定した。

また、塩素含有量については、同様に切り出した試料を自動試料燃焼装置（三菱化学アナリテック社製　ＡＱＦ－１００）で燃焼後、吸収液（Na_2CO_3と$NaHCO_3$混合溶液）に吸収させ、その吸収液をイオンクロマトグラフ装置（ダイオネクス社製、ＩＣＳ１５００、カラム（分離カラム：ＡＳ１２Ａ、ガードカラム：ＡＧ１２Ａ）サプレッサーＡＳＲＳ３００）に注入させ、塩素含有量を測定した。

【００７５】

（３）ポリオレフィン多孔質焼結成形体の厚さ

ポリオレフィン多孔質焼結成形体の厚さは、ポリオレフィン多孔質焼結成形体を厚さ方向に沿って切断し、その切断面を光学顕微鏡（株式会社キーエンス社製「マイクロスコープＶＨ－Ｚ１００ＵＲ」）を用いて５カ所を観察し、得られた値の平均値とした。

【００７６】

（４）粘度平均分子量（Ｍｖ）

２０ｍＬのデカリン（デカヒドロナフタレン）中にポリオレフィン２０ｍｇを加え、１

５０℃で２時間攪拌してポリマーを溶解させた。その溶液を１３５℃の恒温槽で、ウベローデタイプの粘度計を用いて、標線間の落下時間（ｔｓ）を測定した。同様に、ポリオレフィンの重量を変えて３点の溶液を作製し、落下時間を測定した。ブランクとしてポリオレフィンを入れていない、デカリンのみの落下時間（ｔｂ）を測定した。以下の式に従って求めたポリマーの還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）をそれぞれプロットして濃度（Ｃ）（単位：ｇ／ｄＬ）とポリマーの還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）の直線式を導き、濃度０に外挿した極限粘度（［η］）を求めた。

ηｓｐ／Ｃ＝（ｔｓ／ｔｂ－１）／Ｃ　（単位：ｄＬ／ｇ）

次に下記式（Ａ）を用いて、上記極限粘度（［η］）の値を用い、粘度平均分子量（Ｍｖ）を算出した。

$$Mv=(5.34\times10^{4})\times[\eta]^{1.49} \quad \cdots(A)$$

【００７７】

（５）平均粒径

ポリオレフィン粒子の平均粒径は、株式会社島津製作所製ＳＡＬＤ－２１００を用い、メタノールを分散媒として測定し、累積重量が５０％となる粒子径を平均粒径とした。また、１～５００μｍの範囲の累積重量を算出し、測定粒子全体の９０重量％以上であることを確認した。

【００７８】

（６）粒径１０６μｍ以上の粒子の割合

粒子径１０６μｍを超える粒子の割合は、ＪＩＳ　Ｚ８８０１で規定された目開き１０６μｍの篩を用いて、１００ｇの粒子を分級した際に篩に残った粒子の質量を測定した。篩に残ったポリエチレン粒子の質量を使用したポリエチレン全質量で除した値を粒径１０６μｍ以上の粒子の割合とした。

【００７９】

（７）タップ密度

ポリオレフィン粒子のタップ密度は、１００ｍＬのガラス製メスシリンダーにポリエチレン粒子を入れ、５００回タッピングした後、その容積を測定した。ポリエチレン粒子の質量を容積で除した値をタップ密度とした。

【００８０】

（８）水吸い上げ時間と均一性評価

水吸い上げ時間と均一性は、大気圧下、２５℃にて、幅３０ｍｍ、高さ１００ｍｍのポリオレフィン多孔質焼結成形体の下部２０ｍｍを２５℃の水中に垂直に浸漬し、浸漬してから最初の水が高さ７０ｍｍ（吸い上げた高さ５０ｍｍ）に到達するまでの時間と、高さ７０ｍｍに最初の水が到達してから幅方向で最後の水が到達するまでの時間差を測定することによって求めた。

○：吸い上げ時間が２０秒以下で、時間差が１秒未満のもの。

△：吸い上げ時間が２０秒以下であるが、時間差が１秒以上４秒未満のもの、又は、吸い上げ時間が２０秒～３０秒で、時間差が１秒未満のもの。

×：吸い上げ時間が３０秒以上で、時間差が４秒以上のもの。

【００８１】

（９）低圧力損失性評価

圧力損失はＪＩＳ　Ｂ　９９２７に記載の方法で、風速を５．３ｃｍ／秒として測定し、試験前後の圧力損失差ΔＰを比較し、以下のように評価した。

○：圧力損失差ΔＰが、０．１ｍｍH_2O未満であるもの。

×：圧力損失差ΔＰが、０．１ｍｍH_2O以上であるもの。

【００８２】

（１０）細孔容積、メジアン細孔直径、Ｄ９０／Ｄ１０比のばらつき

ポリオレフィン多孔質焼結成形体シートから複数得られる上記（１）に記載の試験片からランダムに１０点選択し、上記（１）の方法で細孔容積、メジアン細孔直径、Ｄ９０／Ｄ１０比を１０点測定し、その値のばらつきより、以下のように評価した。

○：細孔容積、メジアン細孔直径、Ｄ９０／Ｄ１０比のうち、１０点の平均値から最大値、又は最小値が全て１０％未満になるもの。

×：細孔容積、メジアン細孔直径、Ｄ９０／Ｄ１０比のうち、１０点の平均値から最大値、又は最小値が１つでも１０％以上になるもの。

【００８３】

（１１）錆試験

内径が幅２０ｃｍ、長さ２０ｃｍ、厚み５ｍｍの金属枠に、幅５ｃｍ、長さ５ｃｍ、厚さ２ｍｍのステンレス板（ＳＵＳ３１６）を４枚置き、その上に同サイズのポリオレフィン多孔質焼結成形体シートを４枚重ねて、２００℃、１５ＭＰａの条件で２２分間プレスし、２５℃、１５ＭＰａの条件で１０分間冷却した。このサンプルを温度６０℃、湿度９０％の恒温恒湿槽に２時間静置した後、ポリオレフィン多孔質焼結成形体シートを剥がして、ステンレス板上の錆びの評価を行った。

◎：錆が全く観察されなかったもの。

○：錆の発生は極わずかで、極一部に観察されたもの。

△：錆の発生は少ないものの、全面に錆が観察されたもの。

×：全面に錆びたもの。

【００８４】

［参考例］触媒合成

〔参考例１：チーグラー・ナッタ触媒成分［Ａ］の調製〕

充分に窒素置換された８Ｌステンレス製オートクレーブにヘキサン２，０００ｍＬを添加した。０℃で二枚パドル翼を４００ｒｐｍで攪拌しながら１ｍｏｌ／Ｌの四塩化チタンヘキサン溶液８００ｍＬと１ｍｏｌ／Ｌの組成式$AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OSiH)_2$で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液８００ｍＬとを６時間かけて同時に同量添加した。添加後、１０℃に昇温し、３時間反応を継続させた。反応終了後、撹拌を停止して静置した後、上澄み液を２，０００ｍＬ除去し、ヘキサン１，６００ｍＬで５回洗浄することにより、固体触媒成分［Ａ］を調製した。この固体触媒成分［Ａ］１ｇ中に含まれるチタン量は３．０５ｍｍｏｌであった。

【００８５】

〔参考例２：チーグラー・ナッタ触媒成分［Ｂ］の調製〕

（１）（Ｂ－１）担体の合成

充分に窒素置換された８Ｌステンレス製オートクレーブに２ｍｏｌ／Ｌのヒドロキシトリクロロシランのヘキサン溶液１０００ｍＬを仕込み、６５℃で攪拌しながら組成式$AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OC_4H_9)_2$で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液２５５０ｍＬ（マグネシウム２．６８ｍｏｌ相当）を４時間かけて滴下し、さらに６５℃で１時間攪拌しながら反応を継続させた。反応終了後、上澄み液を除去し、１８００ｍＬのヘキサンで４回洗浄した。この固体（（Ｂ－１）担体）を分析した結果、固体１ｇ当たりに含まれるマグネシウムは８．３１ｍｍｏｌであった。

【００８６】

（２）固体触媒成分［Ｂ］の調製

上記（Ｂ－１）担体１１０ｇを含有するヘキサンスラリー１９７０ｍＬに１０℃で攪拌しながら１ｍｏｌ／Ｌの四塩化チタンヘキサン溶液１１０ｍＬと１ｍｏｌ／Ｌの組成式$AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OSiH)_2$で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液１１０ｍＬとを同時に１時間かけて添加した。添加後、１０℃で１時間反応を継続させた。反応終了後、上澄み液を１１００ｍＬ除去し、ヘキサン１１００ｍＬで２回洗浄することにより、固体触媒成分［Ｂ］を調製した。この固体触媒成分［Ｂ］１ｇ中に含まれるチタン量は０．７５ｍｍｏｌであった。

【００８７】

〔参考例３：担持型メタロセン触媒成分［Ｃ］の調製〕

平均粒子径が１μｍ、表面積が９００m^2／ｇ、粒子内細孔容積が２．２ｍＬ／ｇの球状シリカを、窒素雰囲気下、５００℃で５時間焼成し、脱水した。脱水シリカの表面水酸

基の量は、$SiO_2$１ｇあたり１．８５ｍｍｏｌ／ｇであった。窒素雰囲気下、容量１．８Ｌのオートクレーブ内で、この脱水シリカ４０ｇをヘキサン８００ｍＬ中に分散させ、スラリーを得た。得られたスラリーを攪拌下５０℃に保ちながらトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液（濃度１ｍｏｌ／Ｌ）を８０ｍＬ加え、その後２時間攪拌し、トリエチルアルミニウムとシリカの表面水酸基とを反応させ、トリエチルアルミニウム処理されたシリカと上澄み液とを含み、該トリエチルアルミニウム処理されたシリカの表面水酸基がトリエチルアルミニウムによりキャッピングされている成分［ａ］を得た。その後、得られた反応混合物中の上澄み液をデカンテーションによって除去することにより、上澄み液中の未反応のトリエチルアルミニウムを除去した。その後、ヘキサンを適量加え、トリエチルアルミニウム処理されたシリカのヘキサンスラリー８８０ｍＬを得た。

一方、［（Ｎ－ｔ－ブチルアミド）（テトラメチル－η５－シクロペンタジエニル）ジメチルシラン］チタニウム－１，３－ペンタジエン（以下、「チタニウム錯体」と記載する。）２００ｍｍｏｌをアイソパーＥ［エクソンケミカル社（米国）製の炭化水素混合物の商品名］１０００ｍＬに溶解し、予めトリエチルアルミニウムとジブチルマグネシウムより合成した式$AlMg_6(C_2H_5)_3(n-C_4H_9)_y$の１ｍｏｌ／Ｌヘキサン溶液を２０ｍＬ加え、さらにヘキサンを加えてチタニウム錯体濃度を０．１ｍｏｌ／Ｌに調製し、成分［ｂ］を得た。

また、ビス（水素化タロウアルキル）メチルアンモニウム－トリス（ペンタフルオロフェニル）（４－ヒドロキシフェニル）ボレート（以下、「ボレート」と記載する。）５．７ｇをトルエン５０ｍＬに添加して溶解し、ボレートの１００ｍｍｏｌ／Ｌトルエン溶液を得た。このボレートのトルエン溶液にエトキシジエチルアルミニウムの１ｍｏｌ／Ｌヘキサン溶液５ｍＬを室温で加え、さらにヘキサンを加えて溶液中のボレート濃度が７０ｍｍｏｌ／Ｌとなるようにした。その後、室温で１時間攪拌し、ボレートを含む反応混合物を得た。

ボレートを含むこの反応混合物４６ｍＬを、上記で得られた成分［ａ］のスラリー８００ｍＬに１５～２０℃で攪拌しながら加え、ボレートをシリカに担持した。こうして、ボレートを担持したシリカのスラリーが得られた。さらに上記で得られた成分［ｂ］のうち３２ｍＬを加え、３時間攪拌し、チタニウム錯体とボレートとを反応させた。こうしてシリカと上澄み液とを含み、触媒活性種が該シリカ上に形成されている担持型メタロセン触媒［Ｃ］を得た。

その後、得られた反応混合物中の上澄み液をデカンテーションによって除去することにより、上澄み液中の未反応のトリエチルアルミニウムを除去した。

【００８８】

［実施例１］

（ポリオレフィンの重合工程）

ヘキサン、エチレン、水素、触媒を、攪拌装置が付いたベッセル型３００Ｌ重合反応器に連続的に供給した。重合圧力は０．５ＭＰａであった。重合温度はジャケット冷却により８５℃に保った。ヘキサンは４０Ｌ／ｈｒで重合器の底部から供給した。固体触媒成分［Ａ］と、助触媒としてトリイソブチルアルミニウムを使用した。固体触媒成分［Ａ］は０．２ｇ／ｈｒの速度で重合器の液面と底部の中間から添加し、トリイソブチルアルミニウムは１０ｍｍｏｌ／ｈｒの速度で重合器の液面と底部の中間から添加した。エチレン重合体の製造速度は１０ｋｇ／ｈｒであった。水素を、気相のエチレンに対する水素濃度が１４ｍｏｌ％になるようにポンプで連続的に供給した。なお、水素は予め触媒と接触させるために触媒導入ラインから供給し、エチレンは重合器の底部から供給した。触媒活性は８０，０００ｇ－ＰＥ／ｇ－固体触媒成分［Ａ］であった。重合スラリーは、重合反応器のレベルが一定に保たれるように連続的に圧力０．０５Ｍｐａ、温度７０℃のフラッシュドラムに抜き、未反応のエチレン及び水素を分離した。

次に、重合スラリーは、重合反応器のレベルが一定に保たれるように連続的に遠心分離機に送り、ポリマーとそれ以外の溶媒等を分離した。その時のポリマーに対する溶媒等の含有量は４０％であった。

分離されたポリエチレン粒子は、８５℃で窒素ブローしながら乾燥した。なお、この乾燥工程で、重合後のポリエチレン粒子に対し、スチームを噴霧して、触媒及び助触媒の失活を実施した。得られたポリエチレン粒子に対し、ポリオキシソルビタンモノラウレート０．３重量部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて、均一混合した。

得られたポリエチレン粒子を目開き１０６μｍの篩を用いて、篩を通過しなかったものを除去することでポリエチレン粒子を得た。得られたポリエチレン粒子（ＰＥ１）の測定結果を表１に示す。

【００８９】

（連続焼結法）

ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、回転式のスチールベルト、低速回転ローラー付パウダー供給ホッパー、摺り切り部、加熱部、圧延ローラーからなる連続焼結装置を使用した。得られたポリエチレン粒子をホッパーから連続的に移動式のスチールベルト上に厚さ０．１５ｍｍ以上堆積させ、ベルト（堆積部は平板状）上から０．１５ｍｍのクリアランスを設けた擦切り部を通過させることで、０．１５ｍｍの厚さで均一に堆積させた。次に、１８０℃にセットされた加熱炉に連続的に投入し、１０分間加熱し、ベルト上から０．１５ｍｍのクリアランスを設けた温度１１５℃の圧延ローラーを通し、１０５℃で３時間静置した後、室温で冷却することで厚み０．１５ｍｍのポリオレフィン多孔質焼結成形体を得た。焼結体の特性を表１に示す。

【００９０】

［実施例２］

重合工程において、重合温度７８℃、水素濃度６ｍｏｌ％とした以外は実施例１と同様の操作により、実施例２のポリエチレン粒子を得た。

ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、０．５ｍｍ以上堆積させ、摺切り部と圧延ローラーのクリアランスを０．５ｍｍとした以外は、実施例１と同様の操作により、実施例２のポリオレフィン多孔質焼結成形体を得た。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【００９１】

［実施例３］

実施例２で得られたポリエチレン粒子を使用してポリオレフィン多孔質焼結成形体を成形した。

ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、金型法を用いた。厚さ４．５２ｍｍのアルミニウム板を用いて、外寸が厚さ４．５２ｍｍ、幅１１２ｍｍ、高さ１０８ｍｍ、内寸が厚さ０．５２ｍｍ、幅１００ｍｍ、高さ１００ｍｍの金型を作製した。金型の上蓋となるアルミニウム板を外し、３０秒間バイブレーターで振動を与えながらポリエチレン粒子を充填した。上蓋を元に戻した後、１５０℃のオーブンで２５分間加熱し、１０５℃で３時間静置した後、室温で冷却することで厚み０．５ｍｍの焼結体を得た。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【００９２】

［実施例４］

重合工程において、重合温度５８℃、水素添加無しとした以外は実施例２と同様の操作により、実施例４のポリエチレン粒子を得た。

ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、実施例２と同様の操作によりポリオレフィン多孔質焼結成形体を得た。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【００９３】

［実施例５］

実施例４で得られたポリエチレン粒子を使用して、実施例３と同じ方法でポリオレフィン多孔質焼結成形体を成形した。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【００９４】

［実施例６］
重合工程において、重合温度を８０℃、重合圧力を０．３ＭＰａ、固体触媒成分を固体触媒成分［Ｂ］１．２ｇ／Ｈｒにした以外は実施例１と同様の操作により、実施例６のポリエチレン粒子を得た。
ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、０．１５ｍｍ以上堆積させ、摺切り部と圧延ローラーのクリアランスを０．１５ｍｍとした以外は、実施例１と同様の操作により、実施例６のポリオレフィン多孔質焼結成形体を得た。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【００９５】
［実施例７］
重合工程において、重合温度を７８℃、重合圧力を０．２ＭＰａにした以外は実施例６と同様の操作により、実施例７のポリエチレン粒子を得た。
ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、０．８５ｍｍ以上堆積させ、摺切り部と圧延ローラーのクリアランスを０．８５ｍｍとし、加熱時間を１５分とした以外は、実施例１と同様の操作により、実施例７のポリオレフィン多孔質焼結成形体を得た。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【００９６】
［実施例８］
実施例１のポリオレフィン多孔質焼結成形体をアルミ蒸着したポリエチレンの袋に入れ窒素ガスで封じ、ドライアイスで－６０℃に冷却しながら２００ｋＧｙのγ線を照射した。ｔｅｒｔ－ブタノール（純正化学株式会社製、試薬特級）の２５容積％水溶液とヒドロキシプロピルアクリレート（東京化成株式会社製、試薬特級）を混合して１４容積％モノマー溶液を作製し、４０℃にて３０分間窒素バブリングして溶存酸素を除去した。γ線照射後の焼結体を反応容器に入れ、１３．４ＭＰａ以下の減圧下に１５分間静置した後、上記モノマー溶液１２００ｃｍ^{3}を導入し、４０℃で２０分間反応させた。その後、２－プロパノール（和光純薬工業株式会社製、試薬特級）の５０容積％水溶液１２００ｃｍ^{3}に２５℃で２０分間浸漬させて洗浄し、この洗浄操作を計３回繰り返した後、乾燥させることによって、親水性のポリオレフィン多孔質焼結成形体を得た。得られたポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。
得られた実施例１と実施例８のポリエチレンポリオレフィン多孔質焼結成形体を、６０℃に設定した温水循環槽中に７時間浸漬した。その後、ポリオレフィン多孔質焼結成形体の空孔に残存した水分を除去し、乾燥させた。この操作を計３回繰り返すことによって６０℃温水可溶成分を除去した後、水の吸水評価を実施したところ、実施例１は吸水速度が極めて遅くなったが、実施例８は温水可溶成分を除去した後も、吸水速度は変化しなかった。

【００９７】
［比較例１］
重合工程において、水素濃度を２０ｍｏｌ％とした以外は実施例１と同様の操作により、比較例１のポリエチレン粒子を得た。
ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、実施例１と同様の操作を行ったが、溶融したポリエチレン粒子が一部スチールベルトに融着したため、加熱温度を１６０℃に変えて比較例１のポリオレフィン多孔質焼結成形体を得た。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【００９８】
［比較例２］
重合工程において、重合温度を７８℃、重合圧力を０．３ＭＰａ、固体触媒成分をチーグラー・ナッタ触媒成分［Ｂ］１．２ｇ／Ｈｒにした以外は実施例１と同様の操作により、比較例２のポリエチレン粒子を得た。
ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、実施例２と同じ方法でポリオレフィン多孔質焼結成形体を成形した。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形

体の特性を表１に示す。

【００９９】

［比較例３］

重合工程において、目開き１０６μｍの篩で分級しなかった以外は、実施例２と同様の操作により、比較例３のポリエチレン粒子を得た。

ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、実施例２と同じ方法でポリオレフィン多孔質焼結成形体を成形した。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【０１００】

［比較例４］

実施例２で得られたポリエチレン粒子を使用してポリオレフィン多孔質焼結成形体を成形した。

ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、金型法を用いた。厚さ７．１５ｍｍのアルミニウム板を用いて、外寸が厚さ９．１５ｍｍ、幅１１２ｍｍ、高さ１０８ｍｍ、内寸が厚さ５．１５ｍｍ、幅１００ｍｍ、高さ１００ｍｍの金型を作製した。金型の上蓋となるアルミニウム板を外し、３０秒間バイブレーターで振動を与えながらポリエチレン粒子を充填した。上蓋を元に戻した後、１５０℃のオーブンで２５分間加熱し、１０５℃で３時間静置した後、室温で冷却することで厚み５ｍｍの焼結体を得た。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【０１０１】

［比較例５］

実施例２のポリオレフィン多孔質焼結成形体１０ｋｇを、メッシュ状の円筒状金型（内径２５０ｍｍ、高さ５００ｍｍ）に充填し、３０秒間バイブレーターで振動を与えながらポリエチレン粒子を充填した。これを耐圧容器に入れ、水蒸気（１６０℃、８気圧）を導入し、１０時間加熱焼結し、その後、２５℃の室温に放置して冷却した。得られた円筒状のポリオレフィン多孔質焼結成形体を切削することにより、厚み５００μｍのシート状ポリオレフィン多孔質焼結成形体を得た。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【０１０２】

［比較例６］

重合工程において、重合温度３５℃、水素添加無しとした以外は実施例２と同様の操作により、比較例６のポリエチレン粒子を得た。

ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法としては、実施例２と同様の操作によりポリオレフィン多孔質焼結成形体を得た。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【０１０３】

［比較例７］

実施例１で得られたポリエチレン粒子を使用してポリオレフィン多孔質焼結成形体を成形した。

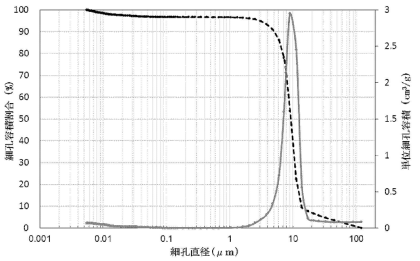
ポリオレフィン多孔質焼結成形体の製造方法において、圧延ローラーを通した後、１０５℃で３時間静置せず、室温で冷却した以外は、実施例１と同じ方法でポリオレフィン多孔質焼結成形体を得た。ポリエチレン粒子とポリオレフィン多孔質焼結成形体の特性を表１に示す。

【０１０４】

【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
粘度平均分子量(Mv)	g/mol	100万	300万	300万	760万	760万	80万	950万	100万	10万	300万	300万	300万	300万	1200万	100万
タップ密度	g/cc	0.33	0.40	0.40	0.47	0.47	0.54	0.48	0.33	0.31	0.58	0.40	0.40	0.40	0.58	0.33
平均粒径	μm	30	58	68	70	70	40	44	30	31	125	68	58	58	30	30
106μm以上の粒子の割合	%	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	63	1.8	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
成形方法	-	堆積	堆積	金型	堆積	金型	堆積	堆積	堆積	堆積	堆積	堆積	金型	スカイプ	堆積	堆積
厚み	mm	0.15	0.5	0.5	0.5	0.5	0.15	0.85	0.15	0.13	0.5	0.5	5	0.5	0.5	0.13
細孔容積	cm^3/g	0.98	0.35	0.29	0.53	0.51	1.23	1.78	0.73	0.55	2.13	0.39	0.15	0.09	3.82	0.87
メジアン細孔直径	μm	8.3	4.5	3.8	7.3	7.1	10.9	14.8	8.3	0.9	19.8	4.8	2.3	1.9	18.8	8.5
D10/D80	-	2.7	4.9	2.5	3.9	4.3	2.9	9.5	4.9	132	19.1	11.3	280	23.0	18.3	10.2
アルミニウム含有量	ppm	15	18	18	20	20	4	8	15	15	31	18	18	18	39	15
塩素含有量	ppm	2	3	3	5	5	1以下	1以下	1以下	2	11	3	3	3	25	2
水吸い上げ時間と均一性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△	×	×	△	△
低圧力損失性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×
特性のばらつき	-	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×	○	×
錆試験	-	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	×	○	○	○	×	○

【図１】


細孔容積割合（%）
単位細孔容積（cm³/g）
細孔直径（μm）
0.001
0.01
0.1
1
10
100
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　F I
G01N 33/543 (2006.01)　　G01N 33/543 521

(72)発明者　出口　隆宏
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地　旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官　加賀　直人

(56)参考文献　国際公開第２００９／０１７０３０（WO，Ａ１）
国際公開第２００９／０１１２３１（WO，Ａ１）
特開昭５８－１０９５４１（ＪＰ，Ａ）
特公昭４８－０３６９４０（ＪＰ，Ｂ１）
特開２００６－０２６９８１（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１２／００９５１２１（ＵＳ，Ａ１）
米国特許第０５９７７２２９（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ　９／２４
Ｂ０１Ｄ　１５／０８
Ｂ０１Ｊ　２０／２６
Ｂ０１Ｊ　２０／２８
Ｂ０１Ｊ　２０／３０
Ｇ０１Ｎ　３３／５４３