

(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
2010 年 8 月 12 日(12.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/090183 A1

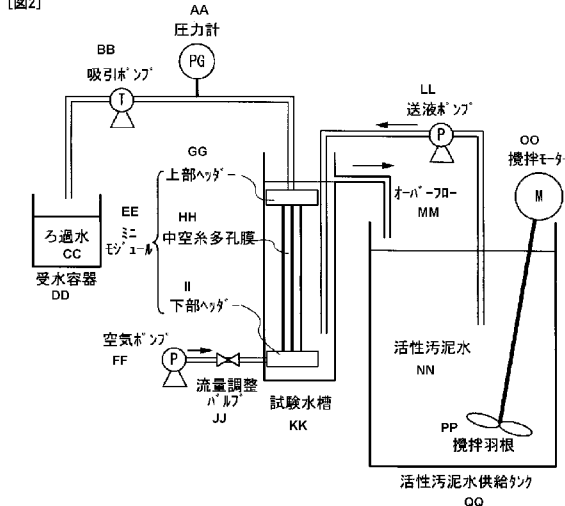
- (51) 国際特許分類:
B01D 71/34 (2006.01) C08J 9/26 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) D01F 6/48 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051425
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 2 日(02.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-024754 2009 年 2 月 5 日(05.02.2009) JP
特願 2009-132273 2009 年 6 月 1 日(01.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP];
〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番
2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 多田 靖浩
(TADA, Yasuhiro). 高橋 健夫 (TAKAHASHI,
Takeo).
- (74) 代理人: 猿渡 章雄, 外(ENDO, Yukio et al.); 〒
1050003 東京都港区西新橋一丁目 1 7 番 1 6 号
宮田ビル 2 階東京国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: VINYLIDENE FLUORIDE RESIN POROUS FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜およびその製造方法

[図2]



AA PRESSURE GAUGE
BB SUCTION PUMP
CC FILTRATION WATER
DD WATER RECEIVING CONTAINER
EE MINI-MODULE
FF AIR PUMP
GG UPPER HEADER
HH HOLLOW FIBER POROUS FILM
II LOWER HEADER
JJ FLOW VOLUME ADJUSTMENT VALVE

KK ASSAY WATER TANK
LL LIQUID FEED PUMP
MM OVERFLOW
NN ACTIVATED SLUDGE WATER
OO STIRRING MOTOR
PP STIRRING BLADE
QQ ACTIVATED SLUDGE WATER SUPPLY TANK

(57) Abstract: Disclosed is a vinylidene fluoride resin porous film that has two primary surfaces which sandwich a prescribed thickness therebetween, having a dense layer which governs filtration performance on one surface side and having a sparse layer which provides strengthening support on the reverse surface side, and having an asymmetrical reticular inclined structure whereby the pore diameter continuously increases from the one surface toward the reverse surface, with the porosity (A1) (%) of a 7 μ m-thick portion of the dense layer that touches the one surface side being 50% or greater, and the surface pore diameter (P1) on one surface side being 0.30 μ m or less. This vinylidene fluoride resin porous film generally is useful as a porous film used for separation, and exhibits excellent ability to maintain permeability with respect to the continuous filtration of turbid water. This vinylidene fluoride resin porous film is manufactured with a method whereby a polyester plasticizer, which is compatible with a large molecular weight vinylidene fluoride resin and which in mixture with the vinylidene fluoride resin provides a crystallization temperature that is virtually identical to the crystallization temperature of vinylidene fluoride resin alone, is added in a relatively large amount to obtain a melt extrusion film that is preferentially cooled from one side and hardened, after which the plasticizer is extracted.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ある厚さを挟む主たる二表面を有し、その一表面側にろ過性能を支配する緻密な層を、逆表面側に強度支持に寄与する疎な層を有し、前記一表面から逆側表面にかけて連続的に孔径が拡大する非対称の網目状傾斜構造を有するフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜であって、前記緻密な層の前記一表面に接する厚さ $7\text{ }\mu\text{m}$ の部分の空孔率 A_1 (%) が 50% 以上であり、前記一表面側表面孔径 P_1 が $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であること、を特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜。このフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜は、一般に分離用多孔膜として有用であり、特に濁水の継続的ろ過に際しても良好な透水量維持性能を示す。上記フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜を、大なる分子量のフッ化ビニリデン系樹脂に対して、相溶性を有し、フッ化ビニリデン系樹脂との混練物にフッ化ビニリデン系樹脂単独の結晶化温度とほぼ等しい結晶化温度を与えるポリエステル系可塑剤を比較的大量に加えて得られた熔融押出膜を、片側から優先的に冷却し、固化後、可塑剤を抽出する方法により製造する。

明 細 書

発明の名称： フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜およびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、分離用多孔膜として適し、特に（濾）水処理性能に優れたフッ化ビニリデン系樹脂製の多孔膜、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] フッ化ビニリデン系樹脂は、耐候性、耐薬品性、耐熱性に優れることから分離用多孔膜への応用が検討されている。特に、（濾）水処理用途、なかでも上水製造または下水処理用途に向けられたフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜に関して、その製造方法も含めて、数多くの提案がなされている（例えば特許文献１～６）。

[0003] また、本発明者等も、特定の分子量特性を有するフッ化ビニリデン系樹脂を、該フッ化ビニリデン系樹脂の可塑剤および良溶媒とともに中空糸状に溶融押出しし、その後可塑剤の抽出除去および延伸を行うことにより多孔化する方法が適度の寸法と分布の微細孔を有し且つ機械的強度の優れたフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の形成に有効であることを見出して、一連の提案を行っている（特許文献７～１０他）。しかしながら、多孔膜を濾（ろ）過膜として使用する場合に必要なる過性能および機械的性能等を含む総合性能に関して、一層の改善の要求は強い。例えば、近年盛んになっている河川水等の除濁による飲料水あるいは工業用水の製造あるいは下水の除濁浄化处理等の目的のために用いられるMF（精密ろ過）膜としては、代表的な有害微生物としてのクリプトスポリジウム等の確実な除去のために、平均孔径が $0.25\mu\text{m}$ 以下であり、且つ濁水の継続的ろ過運転に際して有機物による汚染（目詰り）が少なく、高い透水量を維持することが望まれる。この観点で下記特許文献６に開示される多孔膜は平均孔径が過大であり、また下記特許文献８に開示される中空糸多孔膜は、濁水の継続的ろ過運転における透水量の維持に問題が残る。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開昭63－296939号公報
特許文献2：特開昭63－296940号公報
特許文献3：特開平3－215535号公報
特許文献4：特開平7－173323号公報
特許文献5：WO 01／28667号公報
特許文献6：WO 02／070115 A
特許文献7：WO 2005／099879 A
特許文献8：WO 2007／010832 A
特許文献9：WO 2008／117740 A
特許文献10：特願2009-006941号の明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、分離用途、特に（濾）水処理に適した表面孔径、透水量および機械的強度を有するとともに、濁水の継続的ろ過に際しても良好な透水量維持性能を示すフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決する手段

- [0006] 本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜は、上述の目的を達成するために開発されたものであり、より詳しくは、ある厚さを挟む主たる二表面を有する実質的にフッ化ビニリデン系樹脂の単一層膜であるが、孔径分布としてはその一表面側にろ過性能を支配する緻密な層を、逆表面側に強度支持に寄与する疎な層を有し、前記一表面から逆側表面にかけて連続的に孔径が拡大する非対称の網目状傾斜構造を有するフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜であって、前記緻密な層の前記一表面に接する厚さ7 μm の部分の空孔率A1（%）が50%以上であり、前記一表面側表面孔径P1が0.30 μm 以下である

こと、を特徴とするものである。特に、前記一表面を被処理水側表面、逆側表面を透過水側表面とする濾水処理膜としての使用に適している。

[0007] 上述の目的の達成のための研究の一環として、本発明者らは、上記特許文献 7 ～ 10 に開示されるものを含む各種フッ化ビニリデン系樹脂中空糸多孔膜について、濁水の継続的ろ過性能の判定のための実用的試験として MBR 法（膜分離活性汚泥法）による継続的ろ過試験（詳細は後述する）を行い、2 時間の膜ろ過処理における差圧上昇が 0.133 kPa 以下である最大ろ過流束（フラックス）として定めた臨界ろ過流束を透水量維持能力の実用評価基準として、評価を行い、またその評価と多孔膜の外表面ならびに内部の孔径分布、空孔率等との相関を調べた。その結果、被処理水側にろ過性能を支配する緻密な層を、透過水側に強度支持に寄与する疎な層を有し、被処理水側表面から透過水側表面にかけて連続的に孔径が拡大する非対称の網目状傾斜構造を有するフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜において、臨界ろ過流束の大なる多孔膜については、被処理水側の表面孔径が小で被処理水側表面に接する緻密層の空孔率が大なるものが多いことを発見し、これらの一見相反する要求を追い求めて、到達したのが、上記本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜である。

[0008] また、上記フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の構造的特徴を実現するためには、フッ化ビニリデン系樹脂との熔融混練により、冷却前熔融混練組成物を形成する可塑剤の選択が極めて重要であり、より具体的には加熱下（熔融混練組成物形成温度）においてフッ化ビニリデン系樹脂と相溶性を有するとともに熔融混練組成物にフッ化ビニリデン系樹脂単独の結晶化温度 T_c （℃）とほぼ同等の結晶化温度 T_c' （℃）を与えるポリエステル系可塑剤を比較的大量に用い高分子量のフッ化ビニリデン系樹脂と熔融混練して形成した膜状物を片側面から冷却固化後、可塑剤を抽出することにより、非対称の網目状傾斜構造樹脂多孔膜を形成することが好ましいことが見出された。この観点で特許文献 4 のようにフッ化ビニリデン系樹脂の T_c を低下させる可塑剤を少量添加すること；特許文献 5 のようにフッ化ビニリデン系樹脂の T_c を

低下させる可塑剤を用いて球晶構造を残す多孔膜を形成すること、はいずれも好ましくない。また膜原料樹脂と可塑剤との均一混合を促進させるために特許文献 7～10 等で用いられていたフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒で且つ冷却液と相溶性を有するものの大量使用は、溶融混練組成物の結晶化温度の低下を招くとともに、表面孔径の制御を困難にするので好ましくない。本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製造方法は、このような知見に基づくものであり、より詳しくは、重量平均分子量が 30 万以上のフッ化ビニリデン系樹脂 20～50 重量%に対して可塑剤 50～80 重量%を添加し溶融混練して得られた組成物を膜状に溶融押出し、フッ化ビニリデン系樹脂に対して不活性な液体にて片側面から優先的に冷却して固化成膜した後、可塑剤を抽出して非対称の網目状傾斜構造多孔膜を回収する方法において、前記可塑剤が溶融混練組成物の形成温度においてフッ化ビニリデン系樹脂と相溶性を有し、フッ化ビニリデン系樹脂との混練物にフッ化ビニリデン系樹脂単独の結晶化温度とほぼ等しい結晶化温度を与えるポリエステル系可塑剤であることを特徴とするものである。上述した本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製造方法は、フッ化ビニリデン系樹脂とポリエステル系可塑剤との溶融混練物の高い結晶化温度と冷却温度の差を利用した熱誘起相分離法によるフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製造方法である。これに対して、(ア)前記特許文献 1 あるいは 2 に開示されるようなフッ化ビニリデン系樹脂溶液を凝固作用のある液体（一般にフッ化ビニリデン系樹脂の非溶媒）に接触させて凝固させるような非溶媒誘起相分離法による成膜法には、非溶媒の膜内拡散（物質移動）が遅いことに起因して膜表面に皮膜を形成しやすく、緻密層は厚さが薄く且つ樹脂濃度が高い（すなわち空孔率が低い）ものになるという問題がある。また(イ)前記特許文献 3 に開示されるような分散シリカ粉末の抽出除去法によっても、膜表面近傍までシリカ粉末を均一に分散させることに技術的困難性があり、本発明の特徴とする小さな被処理水側表面孔径と高い空孔率を有する緻密層を含むフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜は得られないことが確認されている（比較例 6）。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例および比較例で得られた中空系多孔膜の透水量を評価するために用いた装置の概略説明図。

[図2]実施例および比較例で得られた中空系多孔膜のMBR法による臨界ろ過流束を評価するために用いた装置の概略説明図。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の多孔膜は、平膜および中空系膜のいずれにも形成可能であるが、特にろ水処理において、ろ過装置当りの膜面積を大きくすることが容易な中空系膜として形成することが好ましい。

[0011] 以下、このような主として中空系形態を有するフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜を、その好ましい製造方法である本発明の製造方法に従って順次説明する。

[0012] (フッ化ビニリデン系樹脂)

本発明において、主たる膜原料であるフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンの単独重合体、すなわちポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンと共重合可能な他のモノマーとの共重合体あるいはこれらの混合物で重量平均分子量が30万以上、特に30万～80万のものが好ましく用いられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル等の一種又は二種以上を用いることができる。フッ化ビニリデン系樹脂は、構成単位としてフッ化ビニリデンを70モル%以上含有することが好ましい。なかでも結晶化温度 T_c と機械的強度の高さからフッ化ビニリデン100モル%からなる単独重合体を用いることが好ましい。

[0013] 上記したような比較的高分子量のフッ化ビニリデン系樹脂は、好ましくは乳化重合あるいは懸濁重合、特に好ましくは懸濁重合により得ることができる。

[0014] フッ化ビニリデン系樹脂は、上記したように重量平均分子量が30万以上と比較的大きな分子量を有することに加えて、DSC測定による樹脂本来の

融点 T_{m2} (°C) と結晶化温度 T_c (°C) との差 $T_{m2} - T_c$ が 32°C 以下、より好ましくは 30°C 以下、更に好ましくは 28°C 以下で代表される良好な結晶特性を有することが好ましい。

[0015] ここで樹脂本来の融点 T_{m2} (°C) は、入手された試料樹脂あるいは多孔膜を形成する樹脂を、そのまま DSC による昇温過程に付すことにより測定される融点 T_{m1} (°C) とは区別されるものである。すなわち、一般に入手されたフッ化ビニリデン系樹脂は、その製造過程あるいは加熱成形過程等において受けた熱および機械的履歴により、樹脂本来の融点 T_{m2} (°C) とは異なる融点 T_{m1} (°C) を示すものであり、樹脂本来の融点 T_{m2} (°C) は、入手された試料樹脂を、一旦、所定の昇降温サイクルに付して、熱および機械的履歴を除いた後に、再度 DSC 昇温過程で見出される融点（結晶融解に伴う吸熱のピーク温度）として規定されるものであり、その測定法の詳細は後述実施例の記載に先立って記載する。

[0016] 上記した $T_{m2} - T_c \leq 32^{\circ}\text{C}$ の条件を満たすフッ化ビニリデン系樹脂は、好適には、原料として、いずれも上述したフッ化ビニリデン系樹脂種から選ばれる、重量平均分子量が 20 万～67 万、好ましくは 30 万～65 万、さらに好ましくは、40 万～60 万の中高分子量のマトリクス用フッ化ビニリデン系樹脂（PVD F-I）25～98 重量%、好ましくは 50～95 重量%、さらに好ましくは 60～90 重量%と、重量平均分子量が中高分子量フッ化ビニリデン系樹脂の 1.8 倍以上、好ましくは 2 倍以上であり、且つ 120 万以下である超高分子量の結晶特性改質用フッ化ビニリデン系樹脂（PVD F-II）2～75 重量%、好ましくは 5～50 重量%、さらに好ましくは 10～40 重量%、との混合物として与えられる。このうち、中高分子量成分は、全体フッ化ビニリデン系樹脂の分子量レベルを高く保ち、強度および透水性の優れた中空系多孔膜を与える。いわばマトリクス樹脂成分として作用するものである。他方、超高分子量成分は、上記中高分子量成分と組み合わせられて、原料樹脂の結晶化温度 T_c （一般にフッ化ビニリデン単独重合体については約 140°C ）ならびに後述する可塑剤との混練物の結晶化温度

T_c' を上昇させ、且つ高可塑剤含量であるにも拘らず、溶融押出し組成物の粘度を上昇させて補強することにより、中空糸形状での安定押出しを可能にする。 T_c を上昇させることにより、溶融押出により形成された中空糸膜の外側面からの優先的冷却に際して、膜表面孔径の小径化を促進し膜表面に比べて冷却の遅い膜内部から内側面にかけてのフッ化ビニリデン系樹脂の固化を早めることが可能になり、球晶の成長を抑制することができる。 T_c は、好ましくは 143°C 以上、更に好ましくは 145°C 以上である。使用するフッ化ビニリデン系樹脂の T_c は、一般に中空糸膜の製造過程においては実質的に変化しない。したがって、得られた中空糸多孔膜を試料として後述するDSC法により測定することができる。

[0017] 超高分子量フッ化ビニリデン系樹脂（PVD F-II）の M_w が中高分子量樹脂（PVD F-I）の M_w の1.8倍未満であると球晶の形成を十分には抑制し難く、一方、120万を超えるとマトリックス樹脂中に均一に分散させることが困難である。

[0018] 上記したような中高分子量ならびに超高分子量のフッ化ビニリデン系樹脂は、いずれも、好ましくは乳化重合あるいは懸濁重合、特に好ましくは懸濁重合により得ることができる。

[0019] また、超高分子量フッ化ビニリデン系樹脂の添加量が2重量%未満では球晶抑制効果および溶融押出し組成物の増粘補強効果が十分でなく、一方、75重量%を超えると、フッ化ビニリデン系樹脂と可塑剤の相分離構造が過度に微細化して、得られる多孔膜の透水量が低下したり、更に加工時のメルトフラクチャー発生などにより安定した膜形成が困難になる、という傾向がある。

[0020] 本発明の製造法においては、上記のフッ化ビニリデン系樹脂に、可塑剤を加えて膜形成用の原料組成物を形成する。

[0021] （可塑剤）

本発明の中空糸多孔膜は、主として上記したフッ化ビニリデン系樹脂により形成されるが、その製造のためには上述したフッ化ビニリデン系樹脂に加

えて、少なくともその可塑剤を孔形成剤として用いることが好ましい。本発明において可塑剤としては、熔融混練温度において、フッ化ビニリデン系樹脂と相溶性を有するが、フッ化ビニリデン系樹脂との熔融混練物に、フッ化ビニリデン系樹脂単独の結晶化温度 T_c (°C) とほぼ同じ（すなわち $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内、好ましくは $\pm 4^\circ\text{C}$ 以内、更に好ましくは $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内の）結晶化温度 $T_{c'}$ (°C) を与えるものが用いられる。このような可塑剤としては、一般に、二塩基酸とグリコールからなるポリエステル系可塑剤から選択されたものが用いられるが、特に数平均分子量（JIS K0070に準拠して測定したケン化価および水酸基価に基づいて算定）が好ましくは1200以上、より好ましくは1500以上、更に好ましくは1700以上のものが用いられる。ポリエステル系可塑剤の分子量が増大するにつれて、フッ化ビニリデン系樹脂との相溶性は増大する傾向にあるが、過度に分子量が大であると、後述する抽出工程で可塑剤を抽出除去するのに時間を要するおそれがあるので、1万を超える数平均分子量の可塑剤は好ましくない。一般に、ポリエステル系可塑剤の重合度の指標としては、JIS K7117-2（円すい-平板型回転粘度計使用）に準拠して温度 25°C で測定した粘度が使用されることも多く、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であるものが好ましい。

[0022] ポリエステル系可塑剤を構成する二塩基酸成分としては、炭素数4～12の脂肪族二塩基酸が好ましい。このような脂肪族二塩基酸成分としては、例えばコハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタミン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等が挙げられる。なかでもフッ化ビニリデン系樹脂との相溶性が良好なポリエステル系可塑剤が得られる点で炭素数6～10の脂肪族二塩基酸が好ましく、特に工業的な入手の容易性からアジピン酸が好ましい。これら脂肪族二塩基酸は、単独使用でも、二種以上を併用してもよい。

[0023] ポリエステル系可塑剤を構成するグリコール成分としては、炭素数2～18のグリコール類が好ましく、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレ

ングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-ジエチルー1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルー1,3-ペンタンジオール、2-エチルー1,3-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2-ブチルー2-エチルー1,5-プロパンジオール、1,12-オクタデカンジオールなどの脂肪族二価アルコール、ならびにジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールが挙げられる。特に炭素数3～10のグリコール類が好ましく用いられ。これらグリコール類は、単独使用でも、2種以上を併用してもよい。

[0024] 一般に、ポリエステル系可塑剤の分子鎖末端を停止するために、一価アルコールまたは一価カルボン酸が使用される。一価アルコールとしては、例えばブチルアルコール、ヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ノニルアルコール、イソノニルアルコール、2-メチルオクチルアルコール、デシルアルコール、イソデシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコールなどの炭素数2～22の一価アルコールが挙げられる。特に、炭素数9～18の一価アルコールを用いることが好ましく、フッ化ビニリデン系樹脂との熔融混練物の結晶化温度 T_c' の低下が抑制される傾向にある。なかでも、フッ化ビニリデン系樹脂との相溶性および T_c' の抑制傾向のバランスの観点からイソノニルアルコールが特に好ましい。これら一価アルコールは、単独使用でも、2種以上を併用してもよい。また一価カルボン酸としては、動植物油類またはその硬化油から誘導される炭素数6～22の脂肪族一価カルボン酸、または酢酸、酪酸、イソ酪酸、ヘプタン酸、イソオクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸およびイソステアリン酸など炭素数2～18の合成一価カルボン酸、ならびに安息香酸、トルイル酸、ジメチル芳香族モノカ

ルボン酸、エチル芳香族モノカルボン酸、クミン酸、テトラメチル芳香族モノカルボン酸、ナフトエ酸、ビフェニルカルボン酸、フロ酸などの芳香族カルボン酸が挙げられ、これらは単独使用でも、2種以上を併用してもよい。

[0025] 比較的分子量が大きく、相溶性の大なるポリエステル系可塑剤を単独で用いると、フッ化ビニリデン系樹脂との溶融混練物の結晶化温度 T_c' を低下させる(T_c' 低下力が増大する)の傾向があるので、ポリエステル系可塑剤に加えて相溶性抑制剤を加えることが好ましい。このような相溶性抑制剤としては、二塩基酸、例えばフタル酸、トリメリット酸等の芳香族二塩基酸、あるいはアジピン酸等の脂肪族二塩基酸と、炭素数が2~22の一価アルコールとからなり、且つフッ化ビニリデン系樹脂とは非相溶性のモノメリックエステル系可塑剤が好ましく用いられる。なかでも、炭素数6~10の脂肪族二塩基酸、特にアジピン酸と、炭素数2~22の一価アルコール、特に炭素数6~18の一価アルコールとからなるモノメリックエステル系可塑剤が好ましい。またポリエステル系可塑剤との相溶性が良好な点で、ポリエステル系可塑剤を構成する二塩基酸、ならびにグリコールおよび末端封鎖一価アルコールと共通の炭素鎖部分を有する一価アルコール、のいずれか少なくとも一が共通な、二塩基酸と一価アルコールとから成るモノメリックエステル系可塑剤が好ましい。本発明において好ましく用いられる二塩基酸としてアジピン酸を用い、末端封鎖イソノニルアルコールを用いるアジピン酸系ポリエステル系可塑剤との組み合わせにおいては、アジピン酸ジイソノニル(DINA)が好適に用いられる。

[0026] このようなモノメリックエステル系可塑剤は、使用するポリエステル系可塑剤の T_c' 低下力に応じて添加量を決定すべきものであり、フッ化ビニリデン系樹脂との相溶性を損なわず、且つ T_c' 低下力を極力抑制できるように、できれば実験的に添加量を求めるのが好ましい。これはポリエステル系可塑剤の T_c' 低下力が、ポリエステル系可塑剤を構成する二塩基酸成分、グリコール成分および一価アルコール成分等の構成成分の化学構造、および数平均分子量(重合度)や分子量分布などの影響を複雑に受けるため、一概

に予測できないためである。一例として、アジピン酸と、1, 2-ブタンジオールおよびイソノニルアルコールとからなる数平均分子量1800のポリエステル系可塑剤を用いる場合、モノメリックエステル系可塑剤を、ポリエステル系可塑剤との合計量を基準として、好ましくは2~30重量%、更に好ましくは5~25重量%、最も好ましくは8~20重量%混合して用いるとよい結果が得られている。またアジピン酸と、1, 4-ブタンジオールおよびオクチルアルコールとからなる数平均分子量2200のポリエステル系可塑剤を用いる場合、モノメリックエステル系可塑剤を、ポリエステル系可塑剤との合計量を基準として、好ましくは5~50重量%、更に好ましくは10~45重量%、最も好ましくは15~40重量%混合して用いるとよい結果が得られている。

[0027] 前記したような好ましい分子量特性を有するフッ化ビニリデン系樹脂の使用、および好ましいポリエステル系可塑剤（さらには相溶性抑制剤）の選択により、フッ化ビニリデン系樹脂と可塑剤との溶融混練物の結晶化温度 T_c' を、好ましくは140℃以上、更に好ましくは143℃以上、最も好ましくは145℃以上とすることができる。一般に、170℃を超える T_c' の実現は困難である。

[0028] 更に、ポリエステル系可塑剤とフッ化ビニリデン系樹脂との溶融混練時間を短縮するために、あるいは溶融混練物の粘度調整を行うために、後述する冷却液（好ましくは水）と非相溶性でフッ化ビニリデン系樹脂と相溶性である、溶媒あるいはモノメリックエステル系可塑剤を加えることができる。このような溶媒の例としてはプロピレンカーボネートが、またモノメリックエステル系可塑剤の例としては、グリコールと安息香酸からなるジアルキレングリコールジベンゾエートが挙げられる。但し、このようなフッ化ビニリデン系樹脂と相溶性の溶媒あるいはモノメリックエステル系可塑剤は、過剰に用いると溶融混練物の T_c' を低下するので、その使用量は、可塑剤との合計量の10重量%以下、特に5重量%以下に抑えることが好ましい。

[0029] 本発明において、ポリエステル系可塑剤（またはポリエステル系可塑剤と

相溶性抑制剤等との混合物)は、押出機においてフッ化ビニリデン系樹脂と溶融混練されることによって清澄な(すなわち肉眼で視認できる程度の濁りを与える分散物を残さない)溶融混合物が得られる程度に、フッ化ビニリデン系樹脂と相溶性を有する必要がある。しかしながら、押出機における溶融混練形成物の形成には、機械的条件など、原料に由来する特性以外のファクターも含まれるので、これらのファクターを排除する意味で、本発明では後述する相溶性判定法を用いて、相溶性を判定する。

[0030] (組成物)

多孔膜形成用の原料組成物は、フッ化ビニリデン系樹脂20～50重量%、好ましくは、25～40重量%に対して、可塑剤(ポリエステル系可塑剤に加えて相溶性抑制剤(モノメリックエステル系可塑剤)を使用する場合はこれを含む)が、50～80重量%、好ましくは、60～85重量%を混合するのが良い。必要に応じて添加する非水溶性の溶媒等は、原料組成物の溶融混練下での溶融粘度等を考慮して、可塑剤の一部を置きかえる態様で用いられる。

[0031] 可塑剤量が少な過ぎると本発明の目的とする緻密層の空孔率の上昇を得難くなり、多過ぎると溶融粘度が過度に低下し、中空糸の場合は糸つぶれが発生し易くなり、また得られる多孔膜の機械的強度が低下するおそれがある。

[0032] (混合・溶融押出し)

バレル温度180～250℃、好ましくは200～240℃で溶融混練された溶融押出組成物は、一般に150～270℃、好ましくは170～240℃、の温度で、Tダイあるいは中空ノズルから押出されて膜状化される。従って、最終的に、上記温度範囲の均質組成物が得られる限りにおいて、フッ化ビニリデン系樹脂と、可塑剤および必要に応じて加えられる非水溶性溶媒(以下、これらをまとめて「可塑剤等」と称することがある)の混合並びに溶融形態は任意である。このような組成物を得るための好ましい態様の一つによれば、二軸混練押出機が用いられ、(好ましくは主体樹脂と結晶特性改質用樹脂の混合物からなる)フッ化ビニリデン系樹脂は、該押出機の上流

側から供給され、可塑剤等が、下流で供給され、押出機を通過して吐出されるまでに均質混合物とされる。この二軸押出機は、その長手軸方向に沿って、複数のブロックに分けて独立の温度制御が可能であり、それぞれの部位の通過物の内容により適切な温度調節がなされる。

[0033] (冷却)

次いで溶融押出された中空系膜状物を $-40\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $5\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $5\sim 40^{\circ}\text{C}$ の、フッ化ビニリデン系樹脂に対して不活性（すなわち非溶媒且つ非反応性）な液体（好ましくは水）からなる冷却浴中に導入して、その外側面から優先的に冷却して固化成膜させる。その際、中空系膜状物形成に際しては、その中空部に空気あるいは窒素等の不活性ガスを注入しつつ冷却することにより拡張された中空系膜が得られ、長尺化しても単位膜面積当りの透水量の低下が少い中空系多孔膜を得るのに有利である（WO 2005/03700A 公報）。平膜形成のためには、冷却浴のシャワーの外、チルロールによる片側面からの冷却も用いられる。冷却媒体温度が -40°C 未満では、固化した膜状物が脆化するために引取りが困難となり、また 0°C 未満では、大気中の水分で結露あるいは霜が発生しやすくなるため、設備が複雑になる難点がある。他方、 90°C を超えると本発明の目的とする被処理水側表面側孔径が小さく傾斜孔径分布を有する多孔膜の形成が困難となる。

[0034] フッ化ビニリデン系樹脂と可塑剤との混練物の結晶化温度 T_c' と冷却用不活性液体の温度 T_q との差 $T_c' - T_q$ は、好ましくは 80°C 以上、更に好ましくは 95°C 以上、最も好ましくは 110°C 以上である。この温度差が 210°C を超えることは困難であり、また 150°C を超えるためには、冷却用液体温度を 0°C 未満とすることが一般的に必要となり、好ましい冷却液としての水性媒体の使用が困難となるので好ましくない。

[0035] 溶融押出しされた中空系膜状物の冷却浴中でのつぶれを防止するために、溶融押出後、冷却浴に入るまでの経過時間（エアギャップ通過時間＝エアギャップ／溶融押出物引取り速度）は、一般に $0.3\sim 10.0$ 秒、特に $0.$

5 ～ 5. 0 秒の範囲が好ましい。

[0036] (抽出)

冷却・固化された膜状物は、次いで抽出液浴中に導入され、可塑剤等の抽出除去を受ける。抽出液としては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶解せず、可塑剤等を溶解できるものであれば特に限定されない。例えばアルコール類ではメタノール、イソプロピルアルコールなど、塩素化炭化水素類ではジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタンなど、の沸点が30～100℃程度の極性溶媒が適当である。

[0037] (延伸)

抽出後の膜状物は、次いでこれを延伸に付し、空孔率および孔径の増大並びに強伸度の改善をすることが好ましい。特に、延伸に先立って、抽出後の膜状物（多孔膜）の外表面から一定の深さまで選択的に湿潤させ、この状態で延伸すること（以下、「部分湿潤延伸」と称する）ことが、高い緻密層空孔率A1を得る上で好ましい。より詳しくは、延伸に先立って多孔膜の外表面から5 μm以上、好ましくは7 μm以上、更に好ましくは10 μm以上、かつ膜厚さの1/2以下、好ましくは1/3以下、更に好ましくは1/4以下の深さを選択的に湿潤するように行う。湿潤される深さが5 μm未満では緻密層空孔率A1の増大が十分でなく、1/2を超えると延伸後に乾熱緩和する場合に、湿潤液の乾燥が不均一になり、熱処理あるいは緩和処理が不均一になる恐れがある。

[0038] 上記部分湿潤延伸によると、何故、緻密層空孔率A1が向上するのか、その理由は明らかになっていないが本発明者らは次のように推定している。すなわち、長手方向に延伸する際に膜厚さ方向には圧縮応力が働くと考えられるが、外表面から一定の深さを湿潤することによって、(イ)加熱浴中での熱伝達が改善され、特に緻密層の温度勾配が緩和されて膜厚さ方向への圧縮応力が低減すること、(ロ)空隙内に液体が充満した状態であるため、延伸によって膜厚さ方向への圧縮応力が働いても孔がつぶれにくくなること、が推定される。

[0039] 外表面から一定の深さを湿潤する具体的方法としては、メタノール、エタノール等のフッ化ビニリデン系樹脂を濡らす溶媒あるいはその水溶液の多孔膜外表面への選択的塗布も可能である。しかし、フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の外表面への選択的塗布性を与えるために、表面張力が $25 \sim 45 \text{ mN/m}$ である湿潤性改善液の塗布（浸漬による場合を含む）が好ましい。表面張力が 25 mN/m 未満であるとPVD F多孔膜への浸透速度が速すぎるため外表面に選択的に湿潤性改善液を塗布することが難しい場合があり、表面張力が 45 mN/m を越えると外表面ではじかれてしまう（PVD F多孔膜への濡れ性あるいは浸透性が不十分である）ために外表面に均一に湿潤性改善液を塗布することが難しい場合がある。特に湿潤性改善液として、界面活性剤を水に添加して得られる界面活性剤液（すなわち界面活性剤の水溶液ないし水性均質分散液）の使用が好ましい。界面活性剤の種類は特に限定されず、アニオン系界面活性剤では、脂肪族モノカルボン酸塩などのカルボン酸塩型、アルキルベンゼンスルホン酸塩などのスルホン酸型、硫酸アルキル塩などの硫酸エステル型、リン酸アルキル塩などのリン酸エステル型；カチオン系界面活性剤では、アルキルアミン塩などのアミン塩型、アルキルトリメチルアンモニウム塩などの第四級アンモニウム塩型；非イオン系界面活性剤では、グリセリン脂肪酸エステルなどのエステル型、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのエーテル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステルなどのエステルエーテル型；両性界面活性剤では、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノ酢酸ベタインなどのカルボキシベタイン型、2-アルキル-1-ヒドロキシエチル-カルボキシメチルイミダゾリニウムベタインなどのグリシン型などが挙げられる。特に、ポリグリセリン脂肪酸エステルが、最終的に多孔膜に残留しても衛生上問題のない湿潤性改善液として好ましく使用される。

[0040] 界面活性剤はHLB（親水性親油性バランス）が8以上のものが好ましい。HLBが8未満であると、界面活性剤が水に細かく分散せず、結果的に均一な湿潤性改善が困難になる。特に好ましく用いられる界面活性剤として、

H L Bが8～20、さらには10～18の非イオン系界面活性剤あるいはイオン系（アニオン系、カチオン系および両性）界面活性剤が挙げられ、なかでも非イオン系界面活性剤が好ましい。

[0041] 多くの場合において、多孔膜外表面への湿潤性改善液の塗布は、多孔膜のバッチ的あるいは連続的な浸漬によることが好ましい。この浸漬処理は、平膜に対しては両面塗布処理、中空糸膜に対しては片面塗布処理になる。平膜のバッチ浸漬処理は適当な大きさに裁断したものを重ねて浸漬することにより、中空糸膜のバッチ浸漬処理は、ポビン巻きあるいはカセ巻きにより束ねられた中空糸膜の浸漬により行われる。バッチ処理の場合、上記範囲内で比較的低いH L B、より具体的には8～13のH L Bを有する界面活性剤を用いて、比較的大きなエマルジョン粒子を形成することが好ましい。連続処理は、平膜の場合も、中空糸膜の場合も、長尺の多孔膜を連続的に処理液中に送通浸漬することにより行われる。平膜の片面のみに選択的に塗布する場合には、処理液の散布も好ましく用いられる。連続処理の場合、上記範囲内で比較的高いH L B、より具体的には8～20、より好ましくは10～18のH L Bを有する界面活性剤を用いて、比較的小さなエマルジョン粒子を形成することが好ましい。

[0042] 湿潤性改善液の粘度に特に制約はないが、湿潤性改善液の塗布方法に応じて、湿潤性改善液を高粘度にすることにより浸透速度を適度に遅くすること、あるいは低粘度にして浸透速度を速くすることが可能である。

[0043] 湿潤性改善液の温度に特に制約はないが、湿潤性改善液の塗布方法に応じて、湿潤性改善液を低温度にすることにより浸透速度を適度に遅くすること、あるいは高温にして浸透速度を速くすることが可能である。このように湿潤性改善液の粘度と温度は互いに逆方向に作用するものであり、湿潤性改善液の浸透速度の調整のために補完的に制御することができる。

[0044] 中空糸膜の延伸は、一般に、周速度の異なるローラ対等による中空糸膜の長手方向への一軸延伸として行うことが好ましい。これは、本発明のフッ化ビニリデン系樹脂中空糸多孔膜の空孔率と強伸度を調和させるためには、延

伸方向に沿って延伸フィブリル（繊維）部と未延伸ノード（節）部が交互に現われる微細構造が好ましいことが知見されているからである。延伸倍率は、1. 1～4. 0倍程度、特に1. 2～3. 0倍程度、最も好ましくは1. 4～2. 5倍程度が適当である。延伸倍率を過大にすると、中空糸膜の破断の傾向が大となる。延伸温度は25～90℃、特に45～80℃、が好ましい。延伸温度が低過ぎると延伸が不均一になり、中空糸膜の破断が生じ易くなる。他方、延伸温度が高過ぎると、延伸倍率を上げてても空孔率の増大が得難い。平膜の場合には、逐次又は同時の二軸延伸も可能である。延伸操作性の向上のために、予め80～160℃、好ましくは100～140℃の範囲の温度で1秒～18000秒、好ましくは3秒～3600秒、熱処理して、結晶化度を増大させることも好ましい。

[0045] （緩和処理）

上記のようにして得られたフッ化ビニリデン系樹脂の中空糸多孔膜を、非湿潤性の雰囲気（あるいは媒体）中で少なくとも一段階、より好ましくは少なくとも二段階の緩和または定長熱処理に付すことが好ましい。非湿潤性の雰囲気は、室温付近でフッ化ビニリデン系樹脂の濡れ張力よりも大きな表面張力（J I S K 6 7 6 8）を有する非湿潤性の液体、代表的には水、あるいは空気をはじめとするほぼ全ての気体が用いられる。中空糸のように一軸延伸された多孔膜の緩和処理は、周速が次第に低減する上流ローラと下流ローラの間に配置された上記した非湿潤性の好ましくは加熱された雰囲気中を、先に得られた延伸された多孔膜を送通することにより得られる。（1－（下流ローラ周速／上流ローラ周速））×100（％）で定まる緩和率は、合計で0％（定長熱処理）～50％の範囲とすることが好ましく、特に1～20％の範囲の緩和熱処理とすることが好ましい。20％を超える緩和率は、前工程での延伸倍率にもよるが、実現し難いか、あるいは実現しても透水量向上効果が飽和するか、あるいは却って低下するため好ましくない。

[0046] 初段の定長または緩和熱処理温度は、0～100℃、特に50～100℃が好ましい。処理時間は、所望の熱固定効果、緩和率が得られる限り、短時

間でも、長時間でもよい。一般には5秒～1分程度であるが、この範囲内である必要はない。

[0047] 後段の定長または緩和熱処理温度は、80～170℃、特に120～160℃で、1～20%の緩和率が得られる程度が好ましい。

[0048] 上記した緩和処理による効果は、実質的な膜の分画性能がシャープな状態を維持し、かつ得られる多孔膜の透水量が増大することが顕著な効果である。また上記一段および二段処理を定長下で行うことは、延伸後の熱固定操作となる。

[0049] (フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜)

上記一連の工程を通じて得られる本発明の多孔膜は、実質的にフッ化ビニリデン系樹脂の単一層膜であるが、孔径分布としては被処理水側にろ過性能を支配する緻密な層を、透過水側に強度支持に寄与する疎な層を有し、被処理水側表面から透過水側表面にかけて連続的に孔径が拡大する非対称の網目状傾斜構造を有するフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜であり、且つ

(a) 前記緻密な層の被処理水側表面に接する厚さ7 μ mの部分の空孔率A1(%)が50%以上、好ましくは55%以上(その上限は特に限定されないが一般に85%を超えることは困難)であり、

(b) 被処理水側表面孔径P1(μ m)との比A1/P1が200以上、好ましくは350以上、更に好ましくは400以上(その上限は特に限定されないが一般に1000を超えることは困難)の値を有する、

という形態的特徴を有し、更に好ましくは

(c) 被処理水側表面から連続する緻密な層は、走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察により、孔径が均一な層(ここでは表面から深さ1.5 μ mの位置での孔径をX_{1.5}(μ m)としたとき、その1.2倍以内の孔径を均一な層と定義する)の厚さが15 μ m以上、更に好ましくは20 μ m以上、最も好ましくは40 μ m以上の特徴を有する。

[0050] (d) また本発明の多孔膜の傾斜孔径分布は、好ましくは被処理水側の表面孔径P1(μ m)、透過水側表面孔径P2(μ m)の比P2/P1が2.0

～10.0であることで代表される。

[0051] 上記(a)緻密層の空孔率 A_1 が50%以上であることは、本発明の多孔膜のろ過性能を支配する緻密層が、高い空孔率を有することを、(b) A_1/P_1 の比が350以上であることは本発明の多孔膜の被処理水側表面孔径 P_1 が小さく、表面に隣接する緻密層の空孔率 A_1 が高いという一見矛盾した性質を両立させていることを、それぞれ示す。また好ましい特性(c)は、本発明の多孔膜において、均一なろ過性能を示す均一孔径の緻密層が従来には得られない程度に厚いということを示す。被処理水側表面孔径 P_1 は好ましくは0.30 μm 以下、より好ましくは0.20 μm 以下、さらに好ましくは0.15 μm 以下である。 P_1 の下限は特にはないが、一般に0.01 μm 未満とすることは困難である。また、上記した被処理水側表面に接する厚さ10 μm の部分の空孔率 A_1 (%)と、多孔膜全層の空孔率 A_2 (%)の比 A_1/A_2 が0.65以上、好ましくは0.7以上であり、上限は特に限定されないが、傾斜孔径膜であるので一般に1.1を超えることはない。全層空孔率 A_2 (%)は、好ましくは70～85%、さらに好ましくは75～82%である。

[0052] 本発明の多孔膜を好ましい形態である中空系多孔膜としたときの、その他の一般的特徴を挙げると、ハーフトライ／バブルポイント法(ASTM・F316-86およびASTM・E1294-86)により測定される平均孔径 P_m が一般に0.25 μm 以下、好ましくは0.20～0.01 μm 、さらに好ましくは0.15～0.05 μm であり、最大孔径 P_{max} が一般に0.70～0.03 μm 、好ましくは0.40～0.06 μm ；引張り強度が7MPa以上、好ましくは8MPa以上、破断伸度が70%以上、好ましくは100%以上の特性が得られる。また厚さは、50～800 μm 程度の範囲が通常であり、好ましくは50～600 μm 、特に好ましくは150～500 μm である。中空系としての外径は0.3～3mm程度、特に1～3mm程度が適当である。また試長200mm、水温25℃、差圧100kPaにおける純粋透水量は、5m/day以上、好ましくは10m/day以

上、さらに好ましくは 15 m/day 以上、最も好ましくは 20 m/day 以上である。

実施例

[0053] 以下、実施例、比較例により、本発明を更に具体的に説明する。以下の記載を含め、本明細書に記載の特性値は、以下の方法による測定値に基くものである。

[0054] (結晶融点 T_{m1} 、 T_{m2} および結晶化温度 T_c 、 T_c')

パーキンエルマー社製の示差走査熱量計「DSC7」を用いて、試料樹脂 10 mg を測定セルにセットし、窒素ガス雰囲気中で、温度 30°C から 10°C /分の昇温速度で 250°C まで一旦昇温し、ついで 250°C で1分間保持した後、 250°C から 10°C /分の降温速度で 30°C まで降温してDSC曲線を求めた。このDSC曲線における昇温過程における吸熱ピーク速度を融点 T_{m1} ($^\circ\text{C}$)とし、降温過程における発熱ピーク温度を結晶化温度 T_c ($^\circ\text{C}$)とした。引き続いて、温度 30°C で1分間保持した後、再び 30°C から 10°C /分の昇温速度で 250°C まで昇温してDSC曲線を測定した。この再昇温DSC曲線における吸熱ピーク温度を本発明のフッ化ビニリデン系樹脂の結晶特性を規定する本来の樹脂融点 T_{m2} ($^\circ\text{C}$)とした。

[0055] また膜原料としてのフッ化ビニリデン系樹脂と可塑剤等との混合物の結晶化温度 T_c' ($^\circ\text{C}$)とは、押出機で溶融混練した後、ノズルから押出され冷却固化された第1中間成形体の 10 mg を試料として上記と同様の昇降温サイクルにかけてDSC曲線を得、降温過程において検出した発熱ピーク温度をいう。

[0056] (相溶性)

ポリエステル系可塑剤およびモノメリックエステル系可塑剤からなる相溶性抑制剤のそれぞれ、またはこれらの混合物（以下、本項で単に「可塑剤」と称する）のフッ化ビニリデン系樹脂に対する相溶性は、次の方法により判定した：

フッ化ビニリデン系樹脂 23.73 g と、可塑剤 46.27 g とを、室温

で混ぜ合わせてスラリー状混合物を得る。次に、東洋精機（株）製「ラボプラストミル」（ミキサータイプ：「R-60」）のバレルをフッ化ビニリデン系樹脂の融点より10℃以上高い（例えば約17～37℃高い）所定の温度に調整しておいて、上記スラリー状混合物を投入して3分間予熱し、続いてミキサー回転数50rpmで溶融混練する。混練開始後、10分以内に清澄な（すなわち目視で濁りの原因となる分散物のない程度に透明な）溶融混練物が得られる場合には、その可塑剤はフッ化ビニリデン系樹脂に対して相溶性であると判定する。なお、溶融混練物の粘度が高い場合などには気泡の抱きこみにより白濁して見えることがあるので、そのときは、適宜、熱プレスするなどの方法により脱気して判定する。一旦、冷却固化した場合には、再度加熱して溶融状態にしてから清澄か否かを判定する。

[0057] （重量平均分子量（ M_w ））

日本分光社製のGPC装置「GPC-900」を用い、カラムに昭和電工社製の「Shodex KD-806M」、プレカラムに「Shodex KD-G」、溶媒にNMPを使用し、温度40℃、流量10mL/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によりポリスチレン換算分子量として測定した。

[0058] （全層空孔率 A_2 ）

平膜および中空糸膜を含む多孔膜の見掛け体積 V (cm^3) を算出し、更に多孔膜の重量 W (g) を測定して次式より全層空孔率 A_2 を求めた：

[数1]

$$\text{全層空孔率 } A_2 (\%) = (1 - W / (V \times \rho)) \times 100$$

ρ : PVDFの比重 ($= 1.78 \text{ g/cm}^3$)。

[0059] なお、抽出後且つ延伸前の膜について同様の方法により測定される未延伸膜全層空孔率 A_0 (%) と溶融押出混合物中の可塑剤(および溶媒)混合物Bの割合 R_B (重量%) の比 A_0 / R_B の概数は、混合物Bの孔形成効率を示すものと考えられる。

[0060] （平均孔径）

ASTM F316-86およびASTM E1294-89に準拠し、Porous Materials, Inc. 社製「パームポロメータCFP-200AEX」を用いてハーフドライ法により平均孔径 P_m (μm) を測定した。試液はパーフルオロポリエステル（商品名「Galwick」）を用いた。

[0061] （最大孔径）

ASTM F316-86およびASTM E1294-89に準拠し、Porous Materials, Inc. 社製「パームポロメータCFP-200AEX」を用いてバブルポイント法により最大孔径 P_{max} (μm) を測定した。試液はパーフルオロポリエステル（商品名「Galwick」）を用いた。

[0062] （被処理水側表面孔径 P_1 および透過水側表面孔径 P_2 ）

平膜または中空系状の多孔膜試料について、被処理水側表面（中空系においては外表面）の平均孔径 P_1 および透過水側表面（中空系においては内表面）の平均孔径 P_2 を、SEM法により測定した（SEM平均孔径）。以下、中空系多孔膜試料を例にとって、測定法を説明する。中空系膜試料の外表面および内表面について、それぞれ観察倍率1万5千倍でSEM写真撮影を行う。次に、それぞれのSEM写真について、孔と認識できるすべてのものについて孔径を測定する。孔径は各孔の長径と短径を測定し、孔径＝（長径＋短径）／2として求める。測定した孔径の算術平均を求め、外表面平均孔径 P_1 および内表面平均孔径 P_2 とする。なお写真内に観察される孔数が多い場合には、写真画像を4等分して、その1つの区域（1／4画面）について、上記の孔径測定を行うことで簡略化してもよい。本発明の中空系膜の外表面について1／4画面で測定する場合には、測定孔数は概ね200～300個となる。

[0063] （緻密層厚さ）

平膜または中空系状の多孔膜試料について、被処理水側表面（中空系においては外表面）から連続する緻密且つ孔径がほぼ均一な層の厚さを、SEMによる断面観察により測定する。以下、中空系多孔膜試料を例にとって、測定法を説明する。まず中空系多孔膜資料をイソプロピルアルコール（IPA

）に浸漬して細孔にIPAを含浸させ、次いで直ちに液体窒素に浸漬して凍結させ、凍結したまま、中空糸膜を折り曲げて破断することにより、その長手方向と直交する断面を露出する。露出した断面を観察倍率1万5千倍で外表面側から内表面側に向けて順次SEM写真撮影を行う。次に、最も外表面側のSEM写真について外表面から $1.5\mu\text{m}$ の点を中心とした $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 四方の領域について孔と認識できるすべてのものについて孔径を測定する。孔径は各孔の長径と短径を測定し、 $\text{孔径} = (\text{長径} + \text{短径}) / 2$ として求める。測定した孔径の算術平均を求め、これを深さ $1.5\mu\text{m}$ での断面孔径 $X_{1.5}(\mu\text{m})$ とする。外表面から、更に約 $3\mu\text{m}$ の間隔で順次、内表面側にずらした点を中心とした $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 四方の領域について、上記と同様に算術平均孔径を求め、その結果に基づき、必要に応じて内挿を行うことにより、外表面から任意の深さ $d(\mu\text{m})$ における断面孔径 $X_d(\mu\text{m})$ を求める。 $X_d / X_{1.5} \leq 1.2$ の条件が満たされれば孔径が均一であるとし、その条件が満たされる最大深さ $d(\mu\text{m})$ をもって、孔径が均一な緻密層厚さとする。

[0064] (緻密層空孔率A1)

平膜または中空糸状の多孔膜試料について、緻密層の被処理水側表面に接する厚さ $7\mu\text{m}$ の部分の空孔率A1(%) (以下、「緻密層空孔率A1」と称する)を含浸法により測定する。以下、中空糸多孔膜試料を例にとって、測定法を説明する。まず中空糸多孔膜試料を、長さ $L = \text{約} 300\text{mm}$ に切り出し、加熱圧着もしくは接着剤により中空部の両端を封じ、重さ $W_0(\text{mg})$ を測定する。次に、この両端を封じた中空糸膜試料を、染料(紀和化学工業(株)製「Cation Red」) 0.05 重量%と、脂肪酸グリセリンエステル(阪本薬品化学工業(株)製「MO-7S」;HLB値 $=12.9$)約 0.1 重量%とを溶解したグリセリン(ライオン(株)製「精製グリセリンD」)からなる試験液に浸漬した後、取り出して表面の試験液をふき取り、再び重さ $W(\text{mg})$ を測定する。ついで計量後の試料を剃刀で輪切りにし、光学顕微鏡(KEYENCE社製「VQ-Z50」)を使用して、試験液が含浸した

部分（＝染色部分）の厚さ t (μm) を測定する。含浸厚さ t は、試験液への浸漬時間および試験液中の脂肪酸グリセリンエステル濃度を調整することで、 $t = 7 \pm 1$ (μm) に調整する。上記試料の外径 OD (mm)、長さ L (mm) および含浸厚さ t (μm) から試験液が含浸した試料の部分の体積 V (ml) を、次式により算出する：

$$V = \pi \times \left((OD/2)^2 - (OD/2 - t/1000)^2 \right) \times L / 1000$$

浸漬前の試料の重さ W_0 (mg) と浸漬後の試料の重さ W (mg) の差から次式により含浸した試験液の体積 V_L (ml) を算出する：

$$V_L = (W - W_0) / (\rho_s \times 1000)$$

ここで ρ_s は試験液の比重であり、 1.261 (g/ml) とする

；

次式により、緻密層空孔率 A_1 (%) を算出する：

$$A_1 = V_L / V \times 100。$$

[0065] (緻密層空孔率 A_1 ($5 \mu\text{m}$))

なお、上記のようにして試験液の含浸厚さ $t = 7 \mu\text{m}$ として求められた緻密層空孔率 A_1 (以下、この項で「緻密層空孔率 A_1 ($7 \mu\text{m}$)」) と称する) は、経験的に集束イオンビーム・走査電子顕微鏡 (FIB-SEM) により測定される被処理水側表面から連続する厚さ $10 \mu\text{m}$ の部分の緻密層空孔率 (FIB-SEM法緻密層空孔率。その測定方法の詳細は、特願2009-165360号の明細書参照。) に比べて若干低い値となる。これは、上記方法で用いた試験液の表面張力が高いため細孔の一部に試験液が侵入しないために緻密層空孔率が低い値になると考えられる。しかし、その後の検討により、上記緻密層空孔率 A_1 ($7 \mu\text{m}$) の測定法において、試験液中の脂肪酸グリセリンエステル濃度を約0.1重量%から約1.0重量%に増大し、試験液の表面張力を低下させたところ、試験液含浸厚さ $t = 5 \mu\text{m}$ として、同様にして測定した緻密層空孔率 A_1 ($5 \mu\text{m}$) は、上記FIB-SEM法緻密層空孔率とよい一致を示している。但し、上記方法で得られた緻密層

空孔率 A 1 ($7 \mu\text{m}$) も、後記実施例および比較例の結果として表 1 および表 2 に示すように、緻密層空孔率 A 1 ($5 \mu\text{m}$) と良好な相関を示すので、緻密層空孔率 A 1 ($7 \mu\text{m}$) を用いる本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の規定には支障がない。

[0066] (透水量)

試長 L (図 1 参照) = 200 mm の試料中空系多孔膜をエタノールに 15 分間浸漬し、次いで純水に 15 分間浸漬して湿潤化した後、水温 25°C 、差圧 100 kPa で測定した 1 日当りの透水量 (m^3 / day) を、中空系多孔膜の膜面積 (m^2) (= 外径 $\times \pi \times$ 試長 L として計算) で除して得た。測定値は、F (100 kPa , L = 200 mm) と表記し、単位は m / day (= $\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day}$) で表わす。

[0067] (MBR 法による臨界ろ過流束)

図 2 に示す試験装置を用い、中空系多孔膜試料から形成した浸漬型ミニモジュールについて、2 時間毎にろ過流束 (m / day) を段階的に増加しながら、活性汚泥水の継続的ろ過を行い、各ろ過流束における平均の差圧上昇速度を測定する。差圧上昇速度が $0.133 \text{ kPa} / 2 \text{ 時間}$ を越えない最大のろ過流束を、臨界ろ過流束 (m / day) と定義して求める。

[0068] ミニモジュールは、中空系多孔膜試料の 2 本を、上部ヘッダーと下部ヘッダーの間に 1 本当たりの有効ろ過長さが 500 mm になるように鉛直に固定することにより形成される。上部ヘッダーは、その下側に中空系膜の上端が開口された状態で固定されるための上部差込口、この上部差込口に連通するろ過水用内部空間 (流路) および上側に吸引ポンプへ向けてろ過水を排出するためのろ過水出口を有する。下部ヘッダーはその上側に中空系膜をその下端部が閉止された状態で固定するための下部差込口を有し、更にこの下部差込口とは連通しない曝気ノズル (直径 $1 \text{ mm} \times 10 \text{ 本}$)、曝気ノズルに空気を供給するための内部空間 (供給路) および内部空間に空気ポンプから空気を供給するための空気供給口を有する。中空系膜試料 2 本の上下端は、それぞれエポキシ樹脂により、上部ヘッダーとは液密に接続するように上部差込口

に差込み固定され、また下部ヘッダーとは閉止状態となるように下部差込口に差込み固定される。

[0069] このモジュール化した中空糸膜試料をエタノールに15分間浸漬し、次いで純水で置換することにより湿潤化した後、底面積約30cm²、水面までの高さ600mmの角筒状試験水槽のほぼ中央に中空糸が鉛直になるように浸漬する。他方、この試験水槽には、内容積20Lの原水タンク中に収容したMLSS（浮遊物質濃度）=8600mg/L、溶存有機物濃度DOC（1μmのガラスフィルターでろ過後のTOC（全有機質濃度）として測定する）=7~9mg/Lの活性汚泥水を、ポンプにより0.2L/分の割合で供給し、オーバーフロー分は原水タンクへと循環する。また、下部ヘッダーからは、空気を5L/分の割合で供給し、試験水槽中の活性汚泥水中に常時バブリングさせる。

[0070] この状態で、吸引ポンプを作動させて上部ヘッダーのろ過水出口から吸引することにより、中空糸多孔膜の外側から内側へと、一定ろ過水量で13分間吸引ろ過運転後、2分間のろ過停止を行うサイクルを繰り返しながら2時間の吸引ろ過を行って、中空糸多孔膜内外の差圧の経時変化を測定する。一定ろ過水量は、ろ過流束（m/day）として、当初0.3m/dayとし、2時間毎に0.1m/dayずつ増大し、差圧上昇速度が0.133kPa/2時間より高くなるまで、同様のろ過試験を繰り返し、差圧上昇速度が0.133kPa/2時間を越えたらろ過流束サイクルの前の（すなわち0.1m/day低い）透水量を、臨界ろ過流束（m/day）として記録する。

[0071] （表面張力測定）

デュヌイ表面張力試験器を用いてJIS-K3362に従って輪環法により、温度25℃での湿潤処理液の表面張力を測定した。

[0072] （引っ張り試験）

引っ張り試験機（東洋ボールドウィン社製「RTM-100」）を使用して、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気中で初期試料長100mm、クロ

スヘッド速度200mm／分の条件下で測定した。

[0073] (実施例1)

重量平均分子量 (M_w) が 4.1×10^5 のマトリクス用ポリフッ化ビニリデン (PVDF-I) (粉体) と M_w が 9.7×10^5 の結晶特性改質用ポリフッ化ビニリデン (PVDF-II) (粉体) を、それぞれ75重量%および25重量%となる割合で、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、 M_w が 5.4×10^5 であるPVDF混合物 (混合物A; 成膜後の結晶化温度 $T_c = 150.4^\circ\text{C}$) を得た。

[0074] 可塑剤として、アジピン酸系ポリエステル系可塑剤 (末端をイソノニルアルコールで封止したアジピン酸と1,2-ブタンジオールのポリエステル; 株式会社ジェイ・プラス製「D623N」、数平均分子量約1800、JIS K7117-2 (円すい平板型回転粘度計) による 25°C での測定粘度 $3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$) と、モノメリックエステル系可塑剤であるアジピン酸ジイソノニル (株式会社ジェイ・プラス製「DINA」) とを、88重量%/12重量%の割合で、常温にて攪拌混合して、可塑剤混合物 (混合物B) を得た。

[0075] 同方向回転噛み合い型二軸押出機 (東芝機械株式会社製「TEM-26SS」、スクリー直径26mm、 $L/D=60$) を使用し、粉体供給部から混合物Aを供給し、バレル温度 220°C で溶融混練して、続いて押出機シリンダの粉体供給部より下流に設けられた液体供給部から混合物Bを、混合物A/混合物B = 27.9重量%/72.1重量%の割合で供給して、バレル温度 220°C で混練し、混合物を外径6mm、内径4mmの円形スリットを有するノズル (190°C) から中空系状に押し出した。この際、ノズル中心部に設けた通気口から空気を中空系の空洞部に注入して内径を調節した。

[0076] 押し出された混合物を溶融状態のまま、温度 50°C に維持されかつノズルから280mm離れた位置に水面を有する (すなわちエアギャップが280mm、温度 $T_q = 50^\circ\text{C}$) の水冷却浴中に導き冷却固化させ (冷却浴中の滞留時間: 約6秒)、5.0m／分の引取速度で引き取った後、これをポビン

に巻き取って第1中間成形体を得た。

[0077] 次に、この第1中間成形体をジクロロメタン中に室温で30分間浸漬して可塑剤を抽出した。この際ジクロロメタンが糸に満遍なく行き渡るようにボビンを回転させながら抽出を行った。次いでジクロロメタンを新しいものに取り替えて再び同条件にて抽出する操作を繰り返し、合計4回の抽出を行った。

[0078] 次に温度120℃のオープン中で1時間加熱してジクロロメタンを除去するとともに熱処理を行い第2中間成形体を得た。この際、ボビンの直径が自由に収縮するようにして糸の収縮応力を緩和させた。

[0079] 次にこの第2中間成形体をボビンに巻いた状態で、界面活性剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル(阪本薬品工業株式会社製「SYグリスター ML-310」、HLB=10.3)を濃度0.05重量%で純水に溶解したエマルジョン水溶液(表面張力=32.4mN/m)に常温で30分間浸漬した。

[0080] 更にボビンをエマルジョン水溶液に浸漬したまま、ボビンを回転しつつ第2中間成形体を引き出し、第1のロール速度を20.0m/分にして、60℃の水浴中を通過させ、第2のロール速度を35.0m/分にする事で長手方向に1.75倍に延伸した。次いで温度90℃に制御した温水浴中を通過させ、さらに空間温度80℃に制御した乾熱槽を通過させ熱処理を行った。これを巻き取って本発明のポリフッ化ビニリデン系中空糸多孔膜(第3成形体)を得た。ボビンに巻いた第2中間成形体をすべて延伸するまでに要した時間は約200分であった。

[0081] (実施例2)

PVDF-IとPVDF-IIの混合比率を、それぞれ95重量%および5重量%と変更してPVDF混合物A(結晶化温度 $T_c=148.8^{\circ}\text{C}$)を得、混合物A/混合物Bの供給比を33.9重量%/66.1重量%とし、更に冷却水浴温度 T_q を12℃、引取速度を3.3m/分に変更する以外は、実施例1と同様にして本発明のポリフッ化ビニリデン系中空糸多孔膜を得た。

。

[0082] (実施例 3)

アジピン酸系ポリエステル系可塑剤「D 6 2 3 N」とアジピン酸ジイソノニル「D I N A」との混合比率を、それぞれ 8 0 重量%および 2 0 重量%に変更して可塑剤混合物 B を得、冷却水浴温度 T_q を 8 5 °C、引取速度を 4 . 3 m / 分に変更する以外は、実施例 2 と同様にして本発明のポリフッ化ビニリデン系中空系多孔膜を得た。

[0083] (実施例 4)

P V D F - I として M_w が 4 . 9 × 1 0 ⁵ のポリフッ化ビニリデンを用いて P V D F 混合物 A (結晶化温度 $T_c = 1 4 9 . 3$ °C) を得、溶融押出後の冷却水浴温度 T_q を 3 0 °C、引取速度を 3 . 8 m / 分に変更する以外は、実施例 1 と同様にして本発明のポリフッ化ビニリデン系中空系多孔膜を得た。

[0084] (実施例 5)

溶融押出後の冷却水浴温度 T_q を 5 0 °Cに変更する以外は、実施例 4 と同様にして本発明のポリフッ化ビニリデン系中空系多孔膜を得た。

[0085] (実施例 6)

アジピン酸系ポリエステル系可塑剤として、末端をオクチルアルコールで封止したアジピン酸と 1 , 4 - ブタンジオールのポリエステル ; 株式会社ジェイ・プラス製「D 6 4 5」、数平均分子量約 2 2 0 0 、 J I S K 7 1 1 7 - 2 (円すいー平板型回転粘度計) による 2 5 °C での測定粘度 5 0 0 0 m P a · s) を使用し、ポリエステル系可塑剤 / モノメリックエステル系可塑剤の混合比を 7 0 重量% / 3 0 重量%とし、更に溶融押出後の冷却水浴温度 T_q を 1 2 °Cに変更する以外は、実施例 4 と同様にして本発明のポリフッ化ビニリデン系中空系多孔膜を得た。

[0086] (実施例 7)

溶融押出後の冷却水浴温度 T_q を 7 0 °C、引取速度を 3 . 3 m / 分、第 2 段緩和温度を 1 4 0 °C、第 1 段緩和率を 8 %、第 2 段緩和率を 2 %に変更する以外は、実施例 4 と同様にして本発明のポリフッ化ビニリデン系中空系多孔

膜を得た。

[0087] (実施例 8)

溶融押出後の冷却水浴温度 T_q を 85°C に変更する以外は、実施例 7 と同様にして本発明のポリフッ化ビニリデン系中空糸多孔膜を得た。

[0088] (比較例 1)

混合物 A として、PVDF-I と PVDF-II をそれぞれ 95 重量% および 5 重量% となる割合で混合した PVDF 混合物を用いたこと；混合物 B として可塑剤としてアジピン酸ポリエステル系可塑剤（末端をオクチルアルコールで封止したアジピン酸と 1, 2-プロピレングリコールのポリエステル；株式会社 ADEKA 製「PN150」、数平均分子量約 1000、粘度 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）と N-メチルピロリドン（NMP）とを、82.5 重量% / 17.5 重量% の割合で、常温にて攪拌混合して、可塑剤・溶媒混合物 B を用いたこと；混合物 A と混合物 B を 38.4 重量% / 61.6 重量% の割合で供給したこと；水冷却浴温度を 40°C にしたこと；延伸倍率を 1.85 倍としたこと；延伸後の熱処理として、 90°C の水浴中で 8% の緩和、ついで 140°C の空気中で 3% の緩和処理を行ったこと；以外は実施例 1 と同様にしてポリフッ化ビニリデン系多孔膜を得た。

[0089] (比較例 2)

アジピン酸系ポリエステル系可塑剤として、末端をイソノニルアルコールで封止したアジピン酸と 1, 2-ブタンジオールのポリエステル；株式会社 ジェイ・プラス 製「D620N」、数平均分子量約 800、JIS K7117-2（円すい-平板型回転粘度計）による 25°C での測定粘度 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）を使用し、延伸倍率を 1.75 倍とした以外は比較例 1 と同様にしてポリフッ化ビニリデン系多孔膜を得た。

[0090] (比較例 3)

本質的に特許文献 9 の製法に従い、ポリフッ化ビニリデン系中空糸多孔膜を得た：

すなわち、混合物 B としてアジピン酸系ポリエステル（末端をオクチルア

ルコールで封止したアジピン酸と1, 2-プロピレングリコールとのポリエステル; (株) ADEKA製「PN-150」; 数平均分子量=約1000) 68.6重量%と溶媒N-メチルピロリドン(NMP) 31.4重量%の割合の混合物を用いた。

[0091] また、同方向回転噛み合い型二軸押出機(プラスチック工学研究所社製「BT-30」、スクリー直径30mm、L/D=48)を使用し、シリンダ最上流部から80mmの位置に設けられた粉体供給部から実施例1と同じ混合物Aを供給し、シリンダ最上流部から480mmの位置に設けられた液体供給部から温度160℃に加熱された混合物Bを、混合物A/混合物B=30.8/69.2(重量)の割合で供給して、バレル温度220℃で混練し、混練物を外径6mm、内径4mmの円形スリットを有するノズル(温度150℃)から中空系状に押し出した。この際、ノズル中心部に設けた通気孔から空気を中空系の空調部に注入して、内径を調節した。

[0092] その後押出された熔融混合物を、冷却水浴温15℃で冷却し、抽出後1.1倍に延伸し、更に90℃の温水浴ならびに空間温度140℃に制御した乾熱槽を通過させてポリフッ化ビニリデン系中空系多孔膜を得た。

[0093] (比較例4)

本質的に特許文献10の製法に従い、ポリフッ化ビニリデン系中空系多孔膜を得た。

[0094] すなわち、混合物Aとして実施例1のPVDF-IとPVDF-IIとをそれぞれ95重量%および5重量%とした混合物を用いた。また混合物Bとして比較例2で用いたアジピン酸系ポリエステル(「D620N」) 82.5重量%とN-メチルピロリドン(NMP) 17.5重量%の割合の混合物を用いた。

[0095] また、同方向回転噛み合い型二軸押出機(プラスチック工学研究所社製「BT-30」、スクリー直径30mm、L/D=48)を使用し、シリンダ最上流部から80mmの位置に設けられた粉体供給部から実施例1と同じ混合物Aを供給し、シリンダ最上流部から480mmの位置に設けられた液

体供給部から温度 160℃に加熱された混合物Bを、混合物A／混合物B＝38.4／61.6（重量）の割合で供給して、バレル温度220℃で混練し、混練物を外径7mm、内径5mmの円形スリットを有するノズルから中空系状に押し出した。この際、ノズル中心部に設けた通気孔から空気を中空系の空調部に注入して、内径を調節した。

[0096] その後押出された熔融混合物を、冷却水浴温70℃で冷却し、ジクロロメタンにより混合物Bを抽出し、50℃で1時間乾燥後、85℃で2.4倍に延伸し、更に90℃の温水浴中で11%緩和し、更に空間温度140℃に制御した乾熱槽中で1%緩和させてポリフッ化ビニリデン系中空系多孔膜を得た。

[0097] （比較例5）

混合物Bとして、アジピン酸系ポリエステル系可塑剤（株式会社ジェイ・プラス製「D623N」、数平均分子量約1800、JIS K7117-2（円すいー平板型回転粘度計）による25℃での測定粘度3000mPa・s）と、モノメリックエステル系可塑剤であるアジピン酸ジイソニル（株式会社ジェイ・プラス製「DINA」）とを、75重量％／25重量％の割合で混合して得た可塑剤混合物を用いた以外は実施例2と同様にして押出を行った。しかしPVDfと可塑剤との混合物は不均一であり成膜することが出来なかった。

[0098] （比較例6）

特許文献3の製膜法により製造されたと推認される市販フッ化ビニリデン系樹脂中空系多孔膜（旭化成（株）製「マイクロザUSV-3003」）を用いて物性測定を行った。また、この中空系多孔膜表面には、XPS（X線光電子分光法）測定により、1.3重量％のケイ素含有量（SiO₂として2.8重量％）が認められた。このような、ケイ素の含有は、本発明の中空系多孔膜には、実質的に認められないものである。

[0099] （比較例7）

延伸に先立って第2中間成形体のポリグリセリン脂肪酸エステルのエマル

ジョン水溶液による湿潤処理を行うことなく、延伸を行う以外は、実施例 4 と同様にしてポリフッ化ビニリデン系中空系多孔膜を得た。

[0100] 上記実施例および比較例の製造条件の概容および得られたポリフッ化ビニリデン系中空系多孔膜の物性を、まとめて下記表 1～2 に記す。

[0101] [表1]

項目	単位	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
混合物A	マトリクス用PVDF(I)のMw $\times 10^3$	4.1	4.1	4.1	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
	結晶特性改質用PVDF(II)のMw $\times 10^3$	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
	混合物A中のPVDF(I)の混合比	重量%	75	85	95	75	75	75	75
	混合物A中のPVDF(II)の混合比	重量%	25	5	5	25	25	25	25
混合物B	混合物AのMw $\times 10^3$	5.4	4.4	4.4	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
	ポリエステル可塑剤銘柄	D623N	D623N	D623N	D623N	D623N	D645	D623N	D623N
	ポリエステル可塑剤分子量	約1800	約1800	約1800	約1800	約1800	約2200	約1800	約1800
	モノメリックエステル可塑剤種	DINA	DINA	DINA	DINA	DINA	DINA	DINA	DINA
混合物B	混合物B中のポリエステル可塑剤の混合比	重量%	88	88	80	88	70	88	88
	混合物B中のモノメリックエステル可塑剤の混合比	重量%	12	12	20	12	30	12	12
	混合物B中の清涼の混合比	重量%							
	混合物Bの供給比 RA	重量%	27.9	33.9	33.9	27.9	27.9	27.9	27.9
押出供給比	混合物Bの供給比 RB	重量%	72.1	66.1	66.1	72.1	72.1	72.1	72.1
	PVDF	重量%	27.9	33.9	33.9	27.9	27.9	27.9	27.9
	ポリエステル可塑剤	重量%	63.4	58.2	52.9	63.4	63.4	63.4	63.4
	モノメリックエステル可塑剤	重量%	6.7	7.9	13.2	8.7	21.6	8.7	8.7
総合組成	清涼	重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	組成物の結晶化温度Tc'	°C	147.2	145.3	147.2	146.3	145.9	147.9	146.3
	水浴温度Tg	°C	50	12	85	30	50	12	70
	Tc-Tg	°C	97.2	133.3	62.2	116.3	95.9	135.9	76.3
製膜条件	引き取り速度	m/min	5	3.3	4.3	3.8	3.8	3.3	3.3
	未延伸水全層空孔率A0	%	71	69	69	70	71	70	70
	延伸速度	°C	60	60	60	60	60	60	60
	延伸倍率	倍	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
製膜条件	第1段階和条件	湿熱90°C	湿熱90°C	湿熱90°C	湿熱90°C	湿熱90°C	湿熱90°C	湿熱90°C	湿熱90°C
	第1段階和率	%	0	0	0	0	0	0	0
	第2段階和条件	乾熱80°C	乾熱80°C	乾熱80°C	乾熱80°C	乾熱80°C	乾熱140°C	乾熱140°C	乾熱140°C
	第2段階和率	%	0	0	0	0	3	2	2
物性	外径	mm	1.52	1.60	1.59	1.49	1.54	1.45	1.55
	内径	mm	0.98	1.05	1.04	0.99	1.02	0.95	1.00
	膜厚さ	mm	0.27	0.28	0.27	0.25	0.26	0.25	0.28
	緻密層厚さ	μm	45	42	270	50	45	54	55
物性	緻密層空孔率A1	%	53	56	60	52	58	50	53
	緻密層空孔率A1(5 μm)	%	76					58	68
	全層空孔率A2	%	81	79	80	81	81	77	80
	被処理水側表面孔径P1	μm	0.15	0.13	0.28	0.11	0.13	0.11	0.17
物性	透過水側表面孔径P2	μm	0.29	0.30	0.30	0.32	0.40	0.32	0.36
	A1/A2		0.65	0.70	0.75	0.64	0.71	0.65	0.66
	A1/P1		366.6	428.2	216.6	459.5	436.7	476.2	311.8
	P2/P1		2.0	2.3	1.1	2.8	3.0	3.0	2.1
物性	ハーフドライ法平均孔径Pm	μm	0.08	0.07	0.15	0.09	0.10	<0.07	0.16
	バブルポイント法最大孔径Pmax	μm	0.22	0.15	0.33	0.14	0.20	0.12	0.29
	排水透水量(100kPa, 25°C, L=200mm)	m ³ /m ² /day	21.2	13.0	34.7	15.3	19.2	8.6	39.5
	膜表面透過流CF	m ³ /m ² /day	0.8	1.0	0.8	1.0	1.0	0.9	0.8
物性	引張り破断強度	MPa	7.6	9.7	7.9	8.9	7.8	8.9	7.8
	引張り破断延伸	%	195	186	105	198	179	197	139
	Tg	°C	150.4	148.8	148.8	149.5	149.5	149.3	148.9
	Tc-Tg	°C	3.2	3.5	1.6	3.2	3.6	1.6	2.3
物性	孔形成効率 A0/RB		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Tm2	°C	174.3					173.8	173.8

[0102]

[表2]

項目	単位	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*
混合物A	マトリクス用PVDF(I)のMw $\times 10^5$	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1		4.9
	結晶特性改質用PVDF(II)のMw $\times 10^5$	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7		9.7
	混合物A中のPVDF(I)の混合比 重量%	95	95	75	95	95		75
	混合物A中のPVDF(II)の混合比 重量%	5	5	25	5	5		25
	混合物AのMw $\times 10^5$	4.4	4.4	5.4	4.4	4.4		6.1
混合物B	ポリエステル可塑剤銘柄	PN-150	D620N	PN-150	D620N	D623N		D623N
	ポリエステル可塑剤分子量	約1000	約800	約1000	約800	約1800		約1800
	モノメリックエステル可塑剤種					DINA		DINA
	溶媒種	NMP	NMP	NMP	NMP			
	混合物B中のポリエステル可塑剤の混合比 重量%	82.5	82.5	68.6	82.5	75		88
押出供給比	混合物B中のモノメリックエステル可塑剤の混合比 重量%					25		12
	混合物B中の溶媒の混合比 重量%	17.5	17.5	31.4	17.5			
	混合物Aの供給比 RA 重量%	38.4	38.4	30.8	38.4	33.9		27.9
	混合物Bの供給比 RB 重量%	61.6	61.6	69.2	61.6	66.1		72.1
	PVDF 重量%	38.4	38.4	30.8	38.4	33.9		27.9
総合組成	ポリエステル可塑剤 重量%	50.8	50.8	47.5	50.8	49.6		63.4
	モノメリックエステル可塑剤 重量%	0.0	0.0	0.0	0.0	16.5		8.7
	溶媒 重量%	10.8	10.8	21.7	10.8	0.0		0
	組成物の結晶化温度Tc' °C	138.7	138.7	134.3	138.3			146.3
	水浴温度T _a °C	40	50	15	70			30
製膜条件	T _c -T _a °C	88.7	88.7	119.3	68.3			116.3
	引取り速度 m/min	9.2	9.2	4.8	4.3			3.8
	未延伸系全層空孔率A0 %	63.7	63.7	56.1	66.0			70
	延伸温度 °C	60	60	60	85			60
	延伸倍率 倍	1.85	1.75	1.1	2.4			1.75
	第1段緩和条件 湿熱90°C	湿熱90°C	湿熱90°C	湿熱90°C	湿熱90°C			湿熱90°C
	第1段緩和率 %	8	8	0	11			0
	第2段緩和条件 乾熱140°C	乾熱140°C	乾熱140°C	乾熱140°C	乾熱140°C			乾熱80°C
	第2段緩和率 %	3	3	0	1			0
	第2段緩和率 %	3	3	0	1			0
物性	外径 mm	1.37	1.36	1.37	1.37		1.31	1.49
	内径 mm	0.87	0.85	0.88	0.84		0.87	1.01
	膜厚さ mm	0.25	0.26	0.25	0.26		0.32	0.26
	緻密層厚さ μm	9	9	3以下	不連続		320	87
	緻密層空孔率A1 %	39	44	24	52		48	27
	緻密層空孔率A1(5 μm) %	41		38	63			
	全層空孔率A2 %	72	72	57	79		71	77
	液処理水側表面孔径P1 μm	0.14	0.21	0.09	0.41		0.14	0.12
	透過水側表面孔径P2 μm	0.47	0.63	0.29	1.07		0.14	0.27
	A1/A2	0.55	0.61	0.42	0.66		0.68	0.35
	A1/P1	278.6	209.5	262.9	126.8		342.9	225.0
	P2/P1	3.4	3.0	3.2	2.6		1.0	2.3
	ハーフドライ法平均孔径P _m μm	0.10	0.09	0.05	0.19		0.08	0.10
	バブルポイント法最大孔径P _{max} μm	0.20	0.19	0.09	0.36		0.20	0.17
	純水透水量(100kPa, 25°C, L=200mm) m ³ /m ² /day	32.0	33.2	13.5	127.0		25.0	16.6
	臨界ろ過流速CF m ³ /m ² /day	0.4	0.4	0.3	0.7		0.6	0.4
	引張り破断強度 MPa	10.5	10.1	8.0	9.6		5.7	9.2
	引張り破断伸び度 %	93	61	21	11		99	191
	T _c °C	146.7	146.7	148.1	142.4			149.5
	T _c -T _a °C	8.0	8.0	13.8	4.1			2.9
	孔形成効率 A0/RB	1.0	1.0	0.8	1.1			1.0
	T _{m2} °C	174.1		174.4	173.7			

*延伸前部分湿潤なし。

産業上の利用可能性

[0103] 上記表1～2を見れば理解されるように、本発明によれば（濾）水処理に適した表面孔径、透水量および機械的強度を有するとともに、大なる臨界ろ過流速で代表されるように濁水の継続的ろ過に際しても良好な透水量維持性能を示す、フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜およびその製造方法が提供される。本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜は、上記のように（濾）水処理に適したものであるが、孔径が膜厚さ方向に連続的に拡大しつつ、かつ空孔率が膜厚さ方向に均一に分布する特性を有する。特に分離特性あるいは選択透過特性に寄与する緻密層の空孔率が改善されたことにより、優れた分離特性

あるいは選択透過特性を有しながら、流体の透過あるいはイオン等の移動に対する抵抗が少ない。このため、本発明の多孔膜は、（濾）水処理に限らず、細菌やたんぱく質等の濃縮、重金属類の化学凝集粒子の回収に利用できる分離膜、油水分離や気液分離用の分離膜、リチウムイオン二次電池等の電池隔膜および固体電解質支持体等としても、好適に使用することが出来る。

請求の範囲

- [請求項1] ある厚さを挟む主たる二表面を有し、その一表面側にろ過性能を支配する緻密な層を、逆表面側に強度支持に寄与する疎な層を有し、前記一表面から逆側表面にかけて連続的に孔径が拡大する非対称の網目状傾斜構造を有するフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜であって、
前記緻密な層の前記一表面に接する厚さ $7\ \mu\text{m}$ の部分の空孔率 A_1 (%) が 50% 以上であり、前記一表面側表面孔径 P_1 が $0.30\ \mu\text{m}$ 以下であること、を特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜。
- [請求項2] 前記一表面から連続する緻密な層は、走査型電子顕微鏡観察による断面観察により孔径の均一な厚さ $15\ \mu\text{m}$ 以上の層を含む請求項1に記載の多孔膜。
- [請求項3] 前記空孔率 A_1 (%) と前記一表面側表面孔径 P_1 (μm) との比 A_1/P_1 が 200 以上の値を有し、透過水側表面の表面孔径 P_2 (μm) との比 P_2/P_1 が $2.0 \sim 10.0$ である請求項1または2に記載の多孔膜。
- [請求項4] 前記緻密な層の前記一表面に接する部分の空孔率 A_1 (%) と全層空孔率 A_2 (%) との比 A_1/A_2 が 0.65 以上である請求項1～3のいずれかに記載の多孔膜。
- [請求項5] 前記フッ化ビニリデン系樹脂が、DSC測定による樹脂本来の融点 T_{m2} ($^{\circ}\text{C}$) と結晶化温度 T_c ($^{\circ}\text{C}$) との差 $T_{m2} - T_c$ が 32°C 以下である請求項1～3のいずれかに記載の多孔膜。
- [請求項6] 結晶化温度 T_c が 143°C 以上である請求項1～5のいずれかに記載の多孔膜。
- [請求項7] 前記フッ化ビニリデン系樹脂が、重量平均分子量 20 万～ 67 万のフッ化ビニリデン系樹脂 (PVDF-I) $25 \sim 98$ 重量%と、重量平均分子量がPVDF-Iの 1.8 倍以上 120 万未満を有するフッ化ビニリデン系樹脂 (PVDF-II) $2 \sim 75$ 重量部の混合物からなる請求項1～6のいずれかに記載の多孔膜。

- [請求項8] 前記フッ化ビニリデン系樹脂が全体としてフッ化ビニリデンの単独重合体からなる請求項1～7のいずれかに記載の多孔膜。
- [請求項9] 全体形状が中空糸状であり、外表面が前記一表面、内表面が前記逆側表面である請求項1～8のいずれかに記載の多孔膜。
- [請求項10] 引張り強度が7 MPa以上である請求項1～9のいずれかに記載の多孔膜。
- [請求項11] 延伸されている請求項1～10のいずれかに記載の多孔膜。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれかに記載の多孔膜の前記一表面を被処理水側表面とし、前記逆側表面を透過水側表面として有する濾水処理膜。
- [請求項13] 重量平均分子量が30万以上のフッ化ビニリデン系樹脂20～50重量%に対して可塑剤50～80重量%を添加し熔融混練して得られた組成物を膜状に熔融押出し、フッ化ビニリデン系樹脂に対して不活性な液体にて片側面から優先的に冷却して固化成膜した後、可塑剤を抽出して非対称の網目状傾斜構造多孔膜を回収する方法において、前記可塑剤が熔融混練組成物の形成温度においてフッ化ビニリデン系樹脂と相溶性を有し、フッ化ビニリデン系樹脂との混練物にフッ化ビニリデン系樹脂単独の結晶化温度とほぼ等しい結晶化温度を与えるポリエステル系可塑剤であることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製造方法。
- [請求項14] 前記可塑剤が数平均分子量が1200以上のポリエステル系可塑剤に加えてフッ化ビニリデン系樹脂との相溶性抑制剤を含む請求項13に記載の製造方法。
- [請求項15] 前記可塑剤が前記ポリエステル系可塑剤50～98重量%と相溶性抑制剤としてのモノメリックエステル系可塑剤2～50重量%とを含む請求項14に記載の製造方法。
- [請求項16] 前記ポリエステル系可塑剤の温度25℃における粘度が1000 mPa・s以上である請求項13～15のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項17] 前記ポリエステル系可塑剤はアジピン酸とグリコールのポリエステル

である請求項 13～16 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項18] 前記ポリエステル系可塑剤は分子鎖末端が炭素数 9～18 の一価アルコールにより封止されているポリエステルである請求項 13～17 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項19] 前記フッ化ビニリデン系樹脂が、重量平均分子量 20 万～67 万のマトリクス用フッ化ビニリデン系樹脂 (PVDF-I) 25～98 重量 % と、重量平均分子量が PVDF-I の 1.8 倍以上 120 万未満を有する結晶特性改質用フッ化ビニリデン系樹脂 (PVDF-II) 2～75 重量部との混合物である請求項 13～18 のいずれかに記載の製造方法。

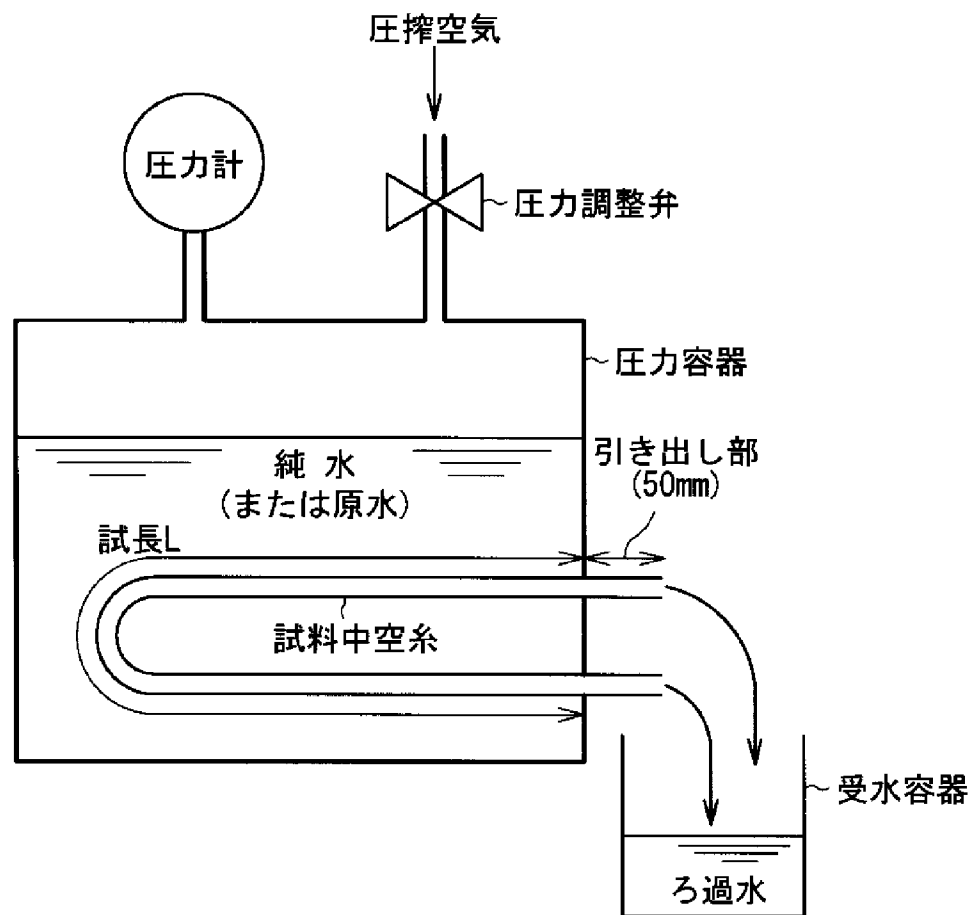
[請求項20] 前記組成物を中空糸膜状に熔融押出し、フッ化ビニリデン系樹脂に対して不活性な液体にて外表面側から優先的に冷却して固化成膜する請求項 13～19 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項21] フッ化ビニリデン系樹脂と可塑剤からなる前記組成物の DSC 測定による結晶化温度 T_c' (°C) が 140°C 以上である請求項 13～20 のいずれかに記載の製造方法。

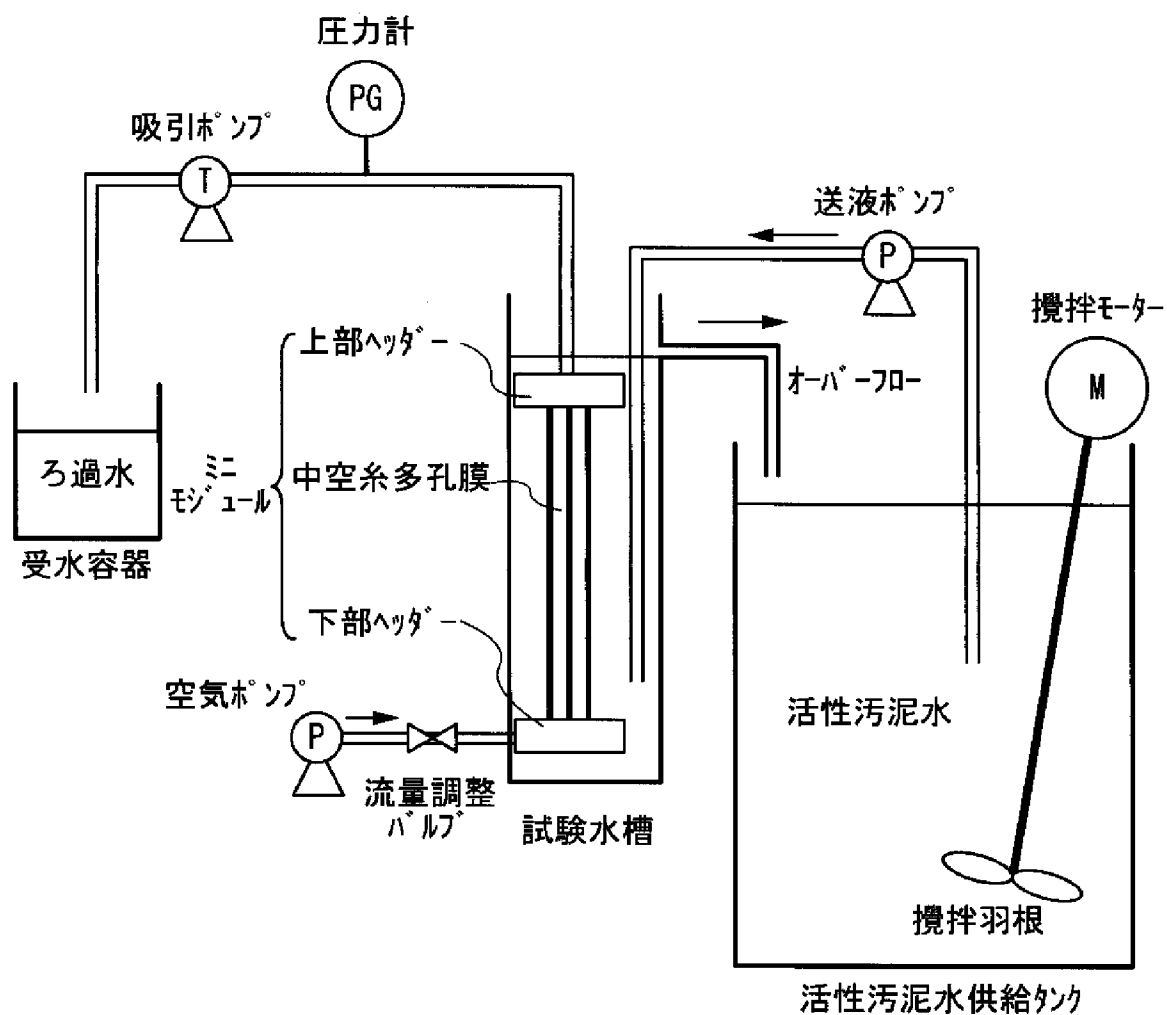
[請求項22] 前記組成物 T_c' (°C) と前記冷却用不活性液体の温度 T_q (°C) の差 $T_c' - T_q$ が 95°C 以上である請求項 13～21 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項23] 可塑剤の抽出後の多孔膜を、その外表面から 5 μ m 以上、且つ膜厚さの 1/2 以下の深さまで選択的に湿潤させた状態で延伸する工程を含む請求項 13～22 のいずれかに記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/34(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C08J9/26(2006.01)i, D01F6/48(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)

B01D71/34, B01D69/08, C02F1/44, C08J9/26, D01F6/48

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2009-226338 A (Kureha Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims 1, 2, 5 to 8, 10 (Family: none)	1-23
A	JP 2007-313491 A (Kureha Corp.), 06 December 2007 (06.12.2007), claims 1, 6; preparation example 1 & WO 2007/125709 A1	1-23
A	WO 2008/117740 A1 (Kureha Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims 1, 3 to 6, 9; examples 1 to 8 & EP 2145675 A1 & CN 101641148 A	1-23



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

26 April, 2010 (26.04.10)

Date of mailing of the international search report

18 May, 2010 (18.05.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051425

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 2001-87636 A (Asahi Kasei Corp.), 03 April 2001 (03.04.2001), claim 1; paragraphs [0006], [0009], [0011] (Family: none)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051425

Porous films or methods of manufacturing same in claims 1 - 23 are restricted by the parameters described in claims 1 - 4, 10. However, the subjects disclosed in the meaning of PCT Article 5 are only eight examples 1 - 8 involving specified raw materials, the mixing ratio of same, and conditions for film forming, and therefore, lack the support in the meaning of PCT Article 6.

Consequently, the search has been carried out in the scope supported by and disclosed in the description, namely, with respect to the porous films obtained from the specified raw materials, the mixing ratio of same, and the conditions for film forming concretely described in the description.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01D71/34(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C08J9/26(2006.01)i, D01F6/48(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01D71/34, B01D69/08, C02F1/44, C08J9/26, D01F6/48			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)			
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	
PA	JP 2009-226338 A（株式会社クレハ）2009.10.08, 請求項1, 2, 5-8, 10（ファミリーなし）	1-23	
A	JP 2007-313491 A（株式会社クレハ）2007.12.06, 請求項1, 6、製造例1 & WO 2007/125709 A1	1-23	
A	WO 2008/117740 A1（株式会社クレハ）2008.10.02, 請求項1, 3-6, 9、実施例1-8 & EP 2145675 A1 & CN 101641148 A	1-23	
☒ 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日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 6 . 0 4 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 1 8 . 0 5 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号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） 馳平 裕美 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	4 Q 3 2 3 3

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 2001-87636 A (旭化成株式会社) 2001.04.03, 請求項1、【0006】、【0009】、【0011】 (ファミリーなし)	1-23

請求項 1－23 に係る多孔膜又はその製造方法は、請求項 1－4，10 に記載のパラメータによって規定されたものであるが、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、明細書に記載された特定の原料、その配合比及び製膜条件を備えた実施例 1－8 の 8 点のみであり、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている特定の原料、その配合比及び製膜条件から得られた多孔膜について行った。