



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202006033 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：108120622

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. :

*C08J9/42 (2006.01)**C08J5/18 (2006.01)**C08L27/16 (2006.01)**C08L29/04 (2006.01)**C08L33/12 (2006.01)*

(30)優先權：2018/07/05 日本

2018-128498

2018/07/05 日本

2018-128499

(71)申請人：日商帝人股份有限公司 (日本) TEIJIN LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：櫻井博志 SAKURAI, HIROSHI (JP)；西川 聡 NISHIKAWA, SATOSHI (JP)；長尾

優 NAGAO, YU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 72 頁

(54)名稱

親水性複合膜、親水性多孔膜及親水性樹脂組成物

(57)摘要

一種親水性複合膜，其特徵為具備：多孔質基材，及，存在於前述多孔質基材之空孔內之第一親水性材料及第二親水性材料之至少一者之親水性材料。第一親水性材料：包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物之親水性材料。第二親水性材料：在已相溶之狀態下包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物，與聚偏二氟乙烯系樹脂之親水性材料。

一種親水性多孔膜，其係在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂，具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物。

一種親水性樹脂組成物，其係在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂，及具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物。

An hydrophilic composite membrane includes a porous substrate and an hydrophilic material that is present inside cavities in the porous substrate and that is at least one of a first hydrophilic material or a second hydrophilic material. First hydrophilic material: an hydrophilic material including a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit. Second hydrophilic material: an hydrophilic material including, in a compatible state, a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit, and a polyvinylidene fluoride resin.

An hydrophilic porous membrane includes, in a compatible state, a polyvinylidene fluoride resin and a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit.

An hydrophilic resin composition includes, in a compatible state, a polyvinylidene fluoride resin and a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

親水性複合膜、親水性多孔膜及親水性樹脂組成物

【英文發明名稱】

HYDROPHILIC COMPOSITE MEMBRANE, HYDROPHILIC
POROUS MEMBRANE, AND HYDROPHILIC RESIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本發明係關於親水性複合膜、親水性多孔膜及親水性樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】專利文獻1揭示一種親水性聚偏二氟乙烯多孔質膜之製造方法，其係在溶劑中使疏水性聚偏二氟乙烯多孔質膜濕潤化後，與包含聚乙烯吡咯啉酮與聚合起始劑之溶液接觸，而使聚乙烯吡咯啉酮交聯。

【0003】專利文獻2揭示一種親水性多孔質氟樹脂膜之製造方法，其係以具有羥基之高分子化合物被覆多孔質氟樹脂片，使該高分子化合物與脂肪族二醛反應，再與甲醛反應。

【0004】專利文獻3揭示一種親水化多孔質膜，其係使以親水性化合物而經有機化之有機化黏土分散於疏水性聚合物中而成。

【0005】專利文獻4揭示一種親水化多孔質膜，其係含有因分解反應而產生親水性化學種之親水化劑之分解物，與聚偏二氟乙烯系樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開平11-302438號公報

[專利文獻2]日本特開2018-28011號公報

[專利文獻3]日本特開2004-352824號公報

[專利文獻4]日本特開2005-296846號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】專利文獻1~專利文獻4所揭示之親水性多孔質膜在透水性上仍有改善之餘地。

【0008】本揭示內容之第一實施形態係基於上述情況所完成者。

本揭示內容之第一實施形態之目的在於提供一種透水性優異之親水性複合膜，並且係以解決該目的為課題。

【0009】專利文獻1或專利文獻2所揭示之親水性多孔膜係以親水性成分被覆、疏水性多孔膜而成之多孔膜，故有親水性成分從該膜脫離之憂慮。專利文獻3所揭示之親水性多孔膜具有有機化黏土從該膜脫離，及親水性化合物從有機化黏土脫離之憂慮。專利文獻4所揭示之親水性多

孔膜則有分散於該膜所包含之親水化劑之分解物會從該膜脫離之憂慮。

【0010】 本揭示內容之第二實施形態係基於上述情況所完成者。

本揭示內容之第二實施形態在於提供一種親水性成分之脫離不易發生之親水性多孔膜，並且係以解決該目的為課題。

又，本揭示內容之第二實施形態在於提供一種親水性成分之脫離不易產生之親水性樹脂組成物，並且係以解決該目的為課題。

[用以解決課題之手段]

【0011】 用以解決前述課題之具體手段為包括以下之態樣。

【0012】 [1] 一種親水性複合膜，其特徵為具備：多孔質基材，及，存在於前述多孔質基材之空孔內之下述第一親水性材料及第二親水性材料之至少一者之親水性材料；

第一親水性材料：包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物之親水性材料。

第二親水性材料：在已相溶之狀態下包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物與聚偏二氟乙烯系樹脂之親水性材料。

[2] 如[1]之親水性複合膜，其中前述多孔質基材之

平均孔徑為1nm~4000nm。

[3] 如[1]或[2]之親水性複合膜，其中前述多孔質基材之單面或兩面之對水接觸角為85度~130度。

[4] 如[1]~[3]中任一項之親水性複合膜，其中前述水不溶性共聚物中之前述乙烯基醇單位之質量比例為40質量%~90質量%。

[5] 如[1]~[4]中任一項之親水性複合膜，其中前述丙烯酸系單體單位包含選自由甲基丙烯酸酯單位及丙烯酸酯單位所成群之至少1種。

[6] 如[1]~[5]中任一項之親水性複合膜，其中前述第二親水性材料所包含之前述水不溶性共聚物與前述聚偏二氟乙烯系樹脂之質量比(前述水不溶性共聚物：前述聚偏二氟乙烯系樹脂)為5：95~60：40。

[7] 如[1]~[6]中任一項之親水性複合膜，其中更具備設置於前述多孔質基材之單面或兩面之親水性被覆層，

前述親水性被覆層為下述之第一親水性被覆層及第二親水性被覆層之至少一者；

第一親水性被覆層：包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物之親水性被覆層。

第二親水性被覆層：在已相溶之狀態下包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物與聚偏二氟乙烯系樹脂之親水性被覆層。

[8] 如[7]之親水性複合膜，其中前述第一親水性被覆層或前述第二親水性被覆層為多孔質層。

[9] 如[1]~[8]中任一項之親水性複合膜，其中前述多孔質基材為聚烯烴微多孔膜。

【0013】 [10] 一種親水性多孔膜，其係在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂，與具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物。

[11] 如[10]之親水性多孔膜，其中前述水不溶性共聚物中之前述乙烯基醇單位之質量比例為40質量%~90質量%。

[12] 如[10]或[11]之親水性多孔膜，其中前述丙烯酸系單體單位包含選自由甲基丙烯酸酯單位及丙烯酸酯單位所成群之至少1種。

[13] 如[10]~[12]中任一項之親水性多孔膜，其中前述親水性多孔膜所包含之前述聚偏二氟乙烯系樹脂與前述水不溶性共聚物之質量比(前述聚偏二氟乙烯系樹脂：前述水不溶性共聚物)為40：60~95：5。

[14] 一種親水性樹脂組成物，其係已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂，與具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物。

[15] 如[14]之親水性樹脂組成物，其中前述水不溶性共聚物中之前述乙烯基醇單位之質量比例為40質量%~90質量%。

[16] 如[14]或[15]之親水性樹脂組成物，其中前述丙烯酸系單體單位包含選自由甲基丙烯酸酯單位及丙烯酸酯單位所成群之至少1種。

[17] 如[14]~[16]中任一項之親水性樹脂組成物，其中前述親水性樹脂組成物所包含之前述聚偏二氟乙烯系樹脂與前述水不溶性共聚物之質量比(前述聚偏二氟乙烯系樹脂：前述水不溶性共聚物)為40：60~95：5。

[發明之效果]

【0014】根據本揭示內容之第一實施形態，可提供透水性優異之親水性複合膜。

【0015】根據本揭示內容之第二實施形態，可提供親水性成分之脫離不易產生之親水性多孔膜。

又，根據本揭示內容之第二實施形態，可提供親水性成分之脫離不易產生之親水性樹脂組成物。

【實施方式】

【0016】以下，說明關於本揭示內容之實施形態。該等說明及實施例為例示實施形態者，而並非係限制實施形態之範圍者。

【0017】本揭示內容中，使用「~」所表示之數值範圍係表示分別包括記載於「~」前後之數值之最小值及最大值的範圍。

【0018】本揭示內容中，在階段性記載之數值範圍中，可將一個數值範圍所記載之上限值或下限值取代成其他階段性記載之數值範圍之上限值或下限值。又，本揭示內容中記載之數值範圍中，該數值範圍之上限值或下限值

係亦可取代成實施例所示之值。

【0019】 本揭示內容中，「步驟」之語並非單指獨立之步驟，即使在與其他步驟無發明確區別之情況，只要能達成該步驟之所預期之目的，即包括在本用語中。

【0020】 本揭示內容中，各成分係亦可包括複數之該當物質。本揭示內容中，在敘及組成物中之各成分之量時，組成物中該當於各成分之物質在存在有複數種類之情況，若未特別界定，則意指存在於組成物中之該複數種類物質之合計量。

【0021】 本揭示內容中，「(甲基)丙烯醯基」係意指丙烯醯基及甲基丙烯醯基之至少一者，「(甲基)丙烯酸酯」係意指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之至少一者。

【0022】 本揭示內容，「單體單位」係意指聚合物之構成要素且係單體進行聚合而成之構成要素。

【0023】

< 第一實施形態：親水性複合膜 >

本揭示內容之親水性複合膜具備：多孔質基材、存在於前述多孔質基材之空孔內之下述第一親水性材料及第二親水性材料之至少一者之親水性材料。

【0024】 第一親水性材料：包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物之親水性材料。

第二親水性材料：在已相溶之狀態下包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物與聚偏二氟乙烯系樹脂之親水性材料。

【0025】本揭示內容中，將具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物稱為水不溶性共聚物VA。

【0026】水不溶性共聚物VA係藉由乙烯基醇單位所具有之羥基而展現親水性。第一親水性材料及第二親水性材料係藉由包含親水性之水不溶性共聚物VA而展現親水性。水不溶性共聚物VA藉由為水不溶性，而不易從第一親水性材料及第二親水性材料析出至水系媒體。

【0027】本揭示內容之親水性複合膜係藉由使親水性之第一親水性材料及第二親水性材料之至少一者存在於多孔質基材之空孔內，而展現優異親水性，且透水性優異。

【0028】本揭示內容之親水性複合膜之單面或兩面，在藉由下述測量條件所測量之對水接觸角係以60度以下為佳，前述對水接觸角越小越佳。本揭示內容之親水性複合膜之單面或兩面，在藉由下述測量條件欲測量對水接觸角時，以越成為水滴滲透至複合膜內部而變成無法測量之狀態之親水性為較佳。

在此，對水接觸角係藉由以下之測量方法所測量之值。在溫度25℃/相對濕度60%之環境下放置複合膜24時間以上來調濕後，在相同溫度及濕度之環境下，在複合膜表面上以注射器滴落1 μ L之離子交換水之水滴，使用全自動接觸角計(協和界面科學公司，型號Drop Master DM500)，藉由 $\theta/2$ 法測量30秒後之接觸角。

【0029】以下，關於第一親水性材料與第二親水性材

料之共通事項，總稱為親水性材料來進行說明。

【0030】 作為本揭示內容之親水性複合膜之形態，可舉出例如，多孔質基材之空孔壁面之一部分或全部經被覆親水性材料之形態、多孔質基材之空孔之一部分或全部經填充親水性材料之形態、多孔質基材之空孔壁面之一部分經被覆親水性材料且空孔之一部分經填充親水性材料之形態。

【0031】 本揭示內容之親水性複合膜中，在多孔質基材之空孔經填充親水性材料之情況，該親水性材料係以形成多孔質構造為佳。在此，多孔質構造係指內部具有多數之微細孔，且該等微細孔係受到連結，而成為氣體或液體能從另一面側通過至其他面側之構造。

【0032】 本揭示內容之親水性複合膜係使用於例如分散或溶解於水系媒體之物質之分離、純化、濃縮、分級等之目的。

作為本揭示內容之親水性複合膜之用途，可舉出例如，淨水、除菌、海水淡水化、人工透析、醫藥品製造、食品製造、蛋白質之分離等。

【0033】 本揭示內容之親水性複合膜之膜厚、孔徑及空孔率並非係受到特別限制者，因應用途、構造或種類別選擇即可。

【0034】 本揭示內容之親水性複合膜之表面亦可施加各種表面處理。作為表面處理，可舉出如電暈處理、電漿處理、火焰處理、紫外線照射處理等。

【 0035】**[多孔質基材]**

本揭示內容中，多孔質基材係意指內部具有空孔或空隙之基材。作為此種基材，可舉出如微多孔膜；由纖維狀物所構成之不織布、紙等之多孔性片等。作為多孔質基材，從親水性複合膜之薄膜化及強度之觀點，以微多孔膜為佳。微多孔膜係指內部具有多數之微細孔，且該等微細孔經連結之構造，氣體或液體能從一側之面通過至另一側之面之膜。

【 0036】 多孔質基材之材料可為有機材料或無機材料之任意者。

【 0037】 多孔質基材可為親水性或疏水性之任意者。本揭示內容之親水性複合膜中，多孔質基材即使為疏水性，親水性材料藉由存在於多孔質基材之空孔內而能展現親水性，且透水性優異。

【 0038】 作為多孔質基材之一種實施形態，可舉出如平均孔徑為1nm~4000nm之多孔質基材。平均孔徑4000nm以下之多孔質基材雖不易展示透水性，但本揭示內容之親水性複合膜由於係藉由使親水性材料存在於多孔質基材之空孔內，故多孔質基材之平均孔徑即使在4000nm以下也能容易展現透水性。

另一方面，將親水性材料配置於多孔質基材之空孔內之容易度之觀點，多孔質基材之平均孔徑係以1nm以上為佳，以10nm以上為較佳。

【0039】多孔質基材之平均孔徑係將空孔內皆不具有第一親水性材料及第二親水性材料之多孔質基材當作試料，使用孔洞分析儀(perm-porometer)，藉由ASTM E1294-89之測量方法所求得之值。

【0040】作為多孔質基材之一種實施形態，可舉出如單面或兩面之對水接觸角為85度~130度之多孔質基材。上述多孔質基材不易被水濕潤且不易展現透水性，但由於本揭示內容之親水性複合膜係在多孔質基材之空孔內存在有親水性材料，故即便為上述多孔質基材，也能容易展現透水性。

【0041】多孔質基材表面之對水接觸角係將在空孔內皆不具有第一親水性材料及第二親水性材料之多孔質基材當作試料，藉由以下之測量方法所測量之物性。

將多孔質基材在溫度25℃/相對濕度60%之環境下放置24時間以上來調濕後，在相同溫度及濕度之環境下，在多孔質基材之表面上以注射器滴落1 μ L之離子交換水之水滴，使用全自動接觸角計(協和界面科學公司，型號Drop Master DM500)，藉由 $\theta/2$ 法測量30秒後之接觸角。

【0042】多孔質基材之厚度並非係受到特別限制者，從在多孔質基材之空孔內配置親水性材料之容易度之觀點，以1 μ m~100 μ m為佳。

【0043】作為多孔質基材之一種實施形態，可舉出如包含聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴之微多孔膜(本揭示內容中稱為聚烯烴微多孔膜)。

【0044】聚烯烴微多孔膜在從具備從暴露於高溫時仍不容易破膜之耐熱性之觀點，以包含聚丙烯之微多孔膜為佳。

【0045】作為聚烯烴微多孔膜之形態例，可舉出如具備2層以上之層合構造，至少1層含有聚乙烯，且至少1層含有聚丙烯之聚烯烴微多孔膜。

【0046】作為聚烯烴微多孔膜所包含之聚烯烴，以重量平均分子量(Mw)為10萬~500萬之聚烯烴為佳。聚烯烴之Mw為10萬以上時，可對微多孔膜賦予充分之力學特性。聚烯烴之Mw為500萬以下時，微多孔膜會容易成形。

【0047】作為多孔質基材之一種實施形態，可舉出如由纖維狀物所構成之多孔性片。作為由纖維狀物所構成之多孔性片，可舉出如由聚對酞酸乙二酯等之聚酯；聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴；全芳香族聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚醯亞胺等之耐熱樹脂；纖維素；等之纖維狀物所構成之不織布、紙等之多孔性片。

【0048】在提升將親水性材料配置於多孔質基材之空孔內用之塗布液之濕潤性之目的上，多孔質基材之表面亦可施加各種表面處理。作為表面處理，可舉出如電暈處理、電漿處理、火焰處理、紫外線照射處理等。

【0049】

[親水性材料]

第一親水性材料為包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系

單體單位之水不溶性共聚物之親水性材料。本揭示內容中，第一親水性材料並不能包含第二親水性材料。

【0050】第一親水性材料藉由包含水不溶性共聚物VA而展現親水性。

【0051】第二親水性材料為在已相溶之狀態下包含水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之親水性材料。

【0052】第二親水性材料藉由在已相溶之狀態下包含水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂，而遍布第二親水性材料之全體皆展現高均勻性之親水性。

【0053】第二親水性材料藉由在已相溶之狀態下包含水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂，親水性成分之水不溶性共聚物VA不易從第二親水性材料脫離。

【0054】第二親水性材料藉由含有聚偏二氟乙烯系樹脂，而耐熱性、溶劑不溶性、耐藥品性、機械強度優異。因此，多孔質基材之空孔內具有第二親水性材料之形態之本揭示內容之親水性複合膜之耐熱性、溶劑不溶性、耐藥品性、機械強度優異。

【0055】本揭示內容中，存在於多孔質基材之空孔內之材料所包含之複數種之樹脂已相溶之狀態係指在使用透過型電子顯微鏡在分解能0.2nm且倍率30000倍下觀察存在多孔質基材之空孔內之材料時，不會發現樹脂相之不連續之狀態。

【0056】

[水不溶性共聚物VA]

第一親水性材料及第二親水性材料含有水不溶性共聚物VA。水不溶性共聚物VA至少具有乙烯基醇單位與丙烯酸系單體單位，且為水不溶性。

【0057】本揭示內容中，關於具有乙烯基醇單位與丙烯酸系單體單位之共聚物之水不溶性係意指溶解度在3g/100g水以下。溶解度係意指在1大氣壓下溶解於20℃之水100g之質量。

【0058】作為水不溶性共聚物VA，可舉出例如，將乙酸乙烯酯與丙烯酸系單體之共聚物皂化而成之共聚物，使部分皂化聚乙烯醇與丙烯酸系單體聚合而成之共聚物等。

【0059】水不溶性共聚物VA為使部分皂化聚乙烯醇與丙烯酸系單體聚合而成之共聚物時，前述部分皂化聚乙烯醇之聚合度並非係受到特別限制者，以300~800為佳。

【0060】水不溶性共聚物VA為使部分皂化聚乙烯醇與丙烯酸系單體聚合而成之共聚物時，前述部分皂化聚乙烯醇之皂化度並非係受到特別限制者，以55莫耳%~90莫耳%為佳。前述部分皂化聚乙烯醇之皂化度為55莫耳%以上時，水不溶性共聚物VA之親水性較高。從該觀點，前述部分皂化聚乙烯醇之皂化度係以60莫耳%以上為佳，以65莫耳%以上為更佳。另一方面，前述部分皂化聚乙烯醇之皂化度為90莫耳%以下時，水不溶性共聚物VA對聚偏二氟乙烯系樹脂之相溶性較高，又，水不溶性共聚物VA之水不溶性較高。從該觀點，前述部分皂化聚乙烯醇之皂化

度係以85莫耳%以下為較佳，以80莫耳%以下為更佳。

【0061】水不溶性共聚物VA中之乙烯基醇單位之質量比例係以40質量%~90質量%為佳。乙烯基醇單位之質量比例為40質量%以上時，水不溶性共聚物VA之親水性較高。從該觀點，乙烯基醇單位之質量比例係以45質量%以上為較佳，以50質量%以上為更佳。另一方面，乙烯基醇單位之質量比例為90質量%以下時，水不溶性共聚物VA對聚偏二氟乙烯系樹脂之相溶性為較佳，又，水不溶性共聚物VA之水不溶性較高。從該觀點，乙烯基醇單位之質量比例係以85質量%以下為較佳，以80質量%以下為更佳。

【0062】作為構成丙烯酸系單體單位之丙烯酸系單體，可舉出如選自由(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸鹽、(甲基)丙烯酸酯所成群之至少1種丙烯酸系單體。

【0063】作為(甲基)丙烯酸鹽，可舉出如(甲基)丙烯酸鈉、(甲基)丙烯酸鉀、(甲基)丙烯酸鎂、(甲基)丙烯酸鋅等。

【0064】作為(甲基)丙烯酸酯，可舉出如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸n-丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸n-己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸硬脂醯基酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊醯基酯、(甲基)丙烯酸異苄基酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸2-(二乙基胺基)乙酯、甲氧

基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等。

【0065】水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之相溶性為較高，又，從水不溶性為較高之觀點，作為丙烯酸系單體單位，以具有選自由甲基丙烯酸酯單位及丙烯酸酯單位所成群之至少1種為佳，以具有甲基丙烯酸酯單位為較佳。作為(甲基)丙烯酸酯，以(甲基)丙烯酸之低級烷基酯(烷基之碳數1~4)為佳，以甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯為較佳，以甲基丙烯酸甲酯為更佳。

【0066】水不溶性共聚物VA中之丙烯酸系單體單位之質量比例係以10質量%~60質量%為佳。丙烯酸系單體單位之質量比例為10質量%以上時，水不溶性共聚物VA對聚偏二氟乙烯系樹脂之相溶性為較高，又，水不溶性共聚物VA之水不溶性為較高。從該觀點，丙烯酸系單體單位之質量比例係以15質量%以上為較佳，以20質量%以上為更佳。另一方面，丙烯酸系單體單位之質量比例為60質量%以下時，水不溶性共聚物VA之親水性較高。從該觀點，丙烯酸系單體單位之質量比例係以55質量%以下為較佳，以50質量%以下為更佳，以45質量%以下為更佳。

【0067】基於上述理由，水不溶性共聚物VA中之甲基丙烯酸甲酯單位與丙烯酸甲酯單位之加總質量比例係以10質量%~60質量%為佳，以15質量%~55質量%為較佳，以20質量%~50質量%為更佳，以20質量%~45質量%為更佳。

【0068】作為水不溶性共聚物VA之較佳形態之一例，可舉出如具有乙烯基醇單位、選自由甲基丙烯酸酯單

位及丙烯酸酯單位所成群之至少1種，及選自由甲基丙烯酸單位及丙烯酸單位所成群之至少1種之形態。作為(甲基)丙烯酸酯，以(甲基)丙烯酸之低級烷基酯(烷基之碳數1~4)為佳，以甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯為較佳，以甲基丙烯酸甲酯為更佳。本形態之水不溶性共聚物VA中之(甲基)丙烯酸酯單位之合計之質量比例係以10質量%~50質量%為佳，以15質量%~45質量%為較佳，以20質量%~40質量%為更佳。本形態之水不溶性共聚物VA中之(甲基)丙烯酸單位之合計之質量比例係以5質量%~30質量%為佳，以5質量%~25質量%為較佳。

【0069】水不溶性共聚物VA也可具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位以外之其他單體單位。作為其他單體單位，從取得水不溶性共聚物VA之親水性與水不溶性之平衡之觀點，以苯乙烯系單體單位為佳。

【0070】作為苯乙烯系單體，可舉出例如，苯乙烯、間氯苯乙烯、對氯苯乙烯、對氟苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、間-*tert*-丁氧基苯乙烯、對-*tert*-丁氧基苯乙烯、對乙基安息香酸、對甲基- α -甲基苯乙烯等。作為苯乙烯系單體，以苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、對甲基- α -甲基苯乙烯為佳，以苯乙烯為特佳。

【0071】在水不溶性共聚物VA具有苯乙烯系單體單位時，水不溶性共聚物VA中之苯乙烯系單體之質量比例係以1質量%~15質量%為佳，以5質量%~10質量%為較佳。

【0072】水不溶性共聚物VA中之乙烯基醇單位與丙

烯酸系單體單位之加總質量比例係以85質量%以上為佳，以90質量%以上為較佳，以95質量%以上為更佳。

【0073】親水性材料所包含之水不溶性共聚物VA可為1種，亦可為2種以上。

【0074】水不溶性共聚物VA之重量平均分子量(Mw)並非係受到特別限制者，以5萬~1500萬為佳。

【0075】第二親水性材料中，相對於水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之合計量，水不溶性共聚物VA之含量係以5質量%~60質量%為佳。水不溶性共聚物VA之含量為60質量%以下時，將第二親水性材料配置於多孔質基材之空孔內時，容易使第二親水性材料多孔化。從該觀點，相對於水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之合計量，水不溶性共聚物VA之含量係以55質量%以下為較佳，以50質量%以下為更佳，以45質量%以下為更佳。

另一方面，從使第二親水性材料之親水性提升之觀點，相對於水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之合計量，水不溶性共聚物VA之含量係以5質量%以上為佳，以15質量%以上為較佳，以25質量%以上為更佳。

【0076】

[聚偏二氟乙烯系樹脂]

第二親水性材料含有聚偏二氟乙烯系樹脂。作為聚偏二氟乙烯系樹脂，可舉出如偏二氟乙烯之均聚物(即聚偏二氟乙烯)；偏二氟乙烯與其他單體之共聚物(聚偏二氟乙烯共聚物)；該等之混合物。作為能與偏二氟乙烯共聚合

之單體，可舉出例如，四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、氟乙烯、三氯乙烯等，可使用1種或2種以上。

【0077】聚偏二氟乙烯共聚物中之偏二氟乙烯(VDF)單位之質量比例並非係受到特別限制者，以50質量%~98質量%為佳。

【0078】聚偏二氟乙烯系樹脂已知會與(甲基)丙烯酸酯(尤其甲基丙烯酸酯)及聚乙烯醇顯示優異相溶性。作為聚偏二氟乙烯系樹脂，為了保障與水不溶性共聚物VA之高相溶性，以偏二氟乙烯之均聚物(即聚偏二氟乙烯)為佳。

【0079】第二親水性材料所含之聚偏二氟乙烯系樹脂可為1種，亦可為2種以上。

【0080】聚偏二氟乙烯系樹脂之重量平均分子量(Mw)並非係受到特別限制者，以5萬~500萬為佳。

【0081】本揭示內容中，聚偏二氟乙烯系樹脂之重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析(GPC)進行測量。由GPC所得之分子量測量係使用日本分光公司製之GPC裝置之GPC-900，管柱係使用東曹公司製TSKgel SUPER AWM-H 2支，溶劑係使用N,N-二甲基甲醯胺，在溫度40℃、流量10mL/分之條件下進行測量，而求出之聚苯乙烯換算之分子量。

【0082】第二親水性材料中，相對於水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之合計量，聚偏二氟乙烯系樹

脂之含量係以40質量%~95質量%為佳。聚偏二氟乙烯系樹脂之含量在40質量%以上時，將第二親水性材料配置於多孔質基材之空孔內時，容易使第二親水性材料多孔化。從本觀點，相對於水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之合計量，聚偏二氟乙烯系樹脂之含量係以45質量%以上為佳，以50質量%以上為更佳，以55質量%以上為更佳。

另一方面，從提升第二親水性材料之親水性之觀點，相對於水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之合計量，聚偏二氟乙烯系樹脂之含量係以95質量%以下為佳，以85質量%以下為較佳，以75質量%以下為更佳。

【0083】親水性材料也可含有水不溶性共聚物VA及聚偏二氟乙烯系樹脂以外之其他樹脂、界面活性劑、濕潤劑、消泡劑、pH調整劑、著色劑等。作為其他樹脂，可舉出如聚醯胺類、聚醯亞胺類、氟系橡膠、纖維素類、聚乙烯縮丁醛、聚乙烯吡咯啉酮、聚醚等。

【0084】

[親水性被覆層]

本揭示內容之親水性複合膜也可為在多孔質基材之單面或兩面更具備下述之第一親水性被覆層及第二親水性被覆層之至少一者的形態。

【0085】第一親水性被覆層：包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物之親水性被覆層。

第二親水性被覆層：在已相溶之狀態下包含具有乙烯

基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物及聚偏二氟乙烯系樹脂之親水性被覆層。

【0086】本揭示內容中，第一親水性被覆層不能包含第二親水性被覆層。

【0087】本揭示內容之親水性複合膜在具有第一親水性被覆層時，第一親水性被覆層係以在多孔質基材之單面或兩面上，親水性複合膜之最外層為佳。

本揭示內容之親水性複合膜在具有第二親水性被覆層時，第二親水性被覆層係以在多孔質基材之單面或兩面上，親水性複合膜之最外層為佳。

【0088】本揭示內容之親水性複合膜係藉由在多孔質基材之單面或兩面上具備第一親水性被覆層及第二親水性被覆層之至少一者，而水系媒體之濕潤性優異，故透水性更加優異。

【0089】第一親水性被覆層及第二親水性被覆層藉由包含親水性之水不溶性共聚物VA而展現親水性。水不溶性共聚物VA藉由為水不溶性，而不容易從第一親水性被覆層及第二親水性被覆層析出至水系媒體。

【0090】第二親水性被覆層藉由在已相溶之狀態下包含水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂，而遍布第二親水性被覆層之全體皆展現高均勻性之親水性。

【0091】第二親水性被覆層藉由在已相溶之狀態下包含水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂，親水性成分之水不溶性共聚物VA不易從第二親水性被覆層脫離。

【0092】第二親水性被覆層藉由含有聚偏二氟乙烯系樹脂，而耐熱性、溶劑不溶性、耐藥品性、機械強度優異。因此，多孔質基材上具有第二親水性被覆層之形態之本揭示內容之親水性複合膜之耐熱性、溶劑不溶性、耐藥品性、機械強度優異。

【0093】本揭示內容中，親水性被覆層所包含之複數種之樹脂為已相溶之狀態係意指使用透過型電子顯微鏡在分解能0.2nm且倍率30000倍下觀察親水性被覆層時，不會發現樹脂相之不連續之狀態。

【0094】以下，關於第一親水性被覆層與第二親水性被覆層之共通事項，總稱為親水性被覆層來進行說明。

【0095】本揭示內容之親水性複合膜中，親水性被覆層從使透水性更加優異之觀點，以多孔質層為佳。在此，多孔質層係意指內部具有多數之微細孔，且該等微細孔受到連結，成為氣體或液體能從一側之面通過至另一側之面的層。

【0096】親水性被覆層之厚度並非係受到特別限制者，以單面0.1 μm ~10 μm 為佳。

【0097】每單位面積之親水性被覆層之質量並非係受到特別限制者，以單面0.1g/m²~10g/m²為佳。

【0098】親水性被覆層為多孔質層時，親水性被覆層之空孔率並非係受到特別限制者，從透水性之觀點，以30%以上為佳，從機械強度之觀點，以80%以下為佳。

【0099】親水性被覆層為多孔質層時，親水性被覆層

之平均孔徑並非係受到特別限制者，以 10nm~800nm 為佳。親水性被覆層之平均孔徑係使用孔洞分析儀，依據 ASTM E1294-89 之測量方法而求得之值。

【0100】 親水性被覆層所包含之水不溶性共聚物 VA 之具體形態及較佳形態係與關於前述之親水性材料中所述之形態相同。

第二親水性被覆層所包含之聚偏二氟乙烯系樹脂之具體形態及較佳形態係與關於前述之第二親水性材料中所述之形態相同。

第二親水性被覆層所包含之水不溶性共聚物 VA 與聚偏二氟乙烯系樹脂之組合及混合比例之具體形態及較佳形態係與關於前述之第二親水性材料中所述之形態相同。

【0101】 親水性被覆層也可包含水不溶性共聚物 VA 及聚偏二氟乙烯系樹脂以外之其他樹脂、填料、界面活性劑、濕潤劑、消泡劑、pH 調整劑、著色劑等。作為其他樹脂，可舉出如聚醯胺類、聚醯亞胺類、氟系橡膠、纖維素類、聚乙烯縮丁醛、聚乙烯吡咯啉酮、聚醚等。作為填料，可舉出如金屬氫氧化物、金屬氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽、黏土礦物等之無機填料；由交聯高分子所成之粒子、由耐熱性高分子所成之粒子等之有機填料。

【0102】 親水性被覆層之表面亦可施加各種表面處理。作為表面處理，可舉出如電暈處理、電漿處理、火焰處理、紫外線照射處理等。

【0103】

〈第一實施形態：親水性複合膜之製造方法〉

本揭示內容之親水性複合膜之製造方法並無特別限制。作為一般製造方法，可舉出如以濕式塗布法或乾式塗布法將親水性材料配置於多孔質基材之空孔內之製造方法。本揭示內容中，濕式塗布法係指在凝固液中使塗布層固化之方法，乾式塗布法係指使塗布層乾燥而固化之方法。以下，以具備第二親水性材料及第二親水性被覆層之親水性複合膜為例，說明濕式塗布法之實施形態例。

【0104】濕式塗布法係將含有水不溶性共聚物VA及聚偏二氟乙烯系樹脂之塗布液塗布於多孔質基材上，浸漬於凝固液中而使塗布層固化，從凝固液中取出並進行水洗及乾燥之方法。

【0105】塗布層形成用之塗布液係使水不溶性共聚物VA及聚偏二氟乙烯系樹脂溶解於溶劑來製作。塗布液中因應必要亦可溶解或分散水不溶性共聚物VA及聚偏二氟乙烯系樹脂以外之其他成分。

【0106】調製塗布液所使用之溶劑係以包含會溶解水不溶性共聚物VA及聚偏二氟乙烯系樹脂之溶劑(以下，亦稱為「良溶劑」)為佳。作為良溶劑，可舉出如N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基甲醯胺等之極性醯胺溶劑。

【0107】調製塗布液所使用之溶劑在從使親水性材料或親水性被覆層多孔化之觀點，以包含樹脂成分之貧溶劑為佳。因此，調製塗布液所使用之溶劑係以樹脂成分之良

溶劑與貧溶劑之混合溶劑為佳。貧溶劑係以在能確保適合塗布之黏度之範圍之量下與良溶劑混合為佳。作為貧溶劑，可舉出如水、甲醇、乙醇、丙基醇、丁基醇、丁二醇、乙二醇、丙二醇、三丙二醇等。

【0108】作為調製塗布液所使用之溶劑，從使親水性材料或親水性被覆層多孔化之觀點，以樹脂成分之良溶劑與貧溶劑之混合溶劑，且係包含良溶劑60質量%以上，包含貧溶劑40質量%以下之混合溶劑為佳。並且，良溶劑與貧溶劑之混合比係以從能使塗布液容易浸透至多孔質基材之空孔內之觀點來調整為佳。塗布液中亦可添加界面活性劑。藉由添加界面活性劑，塗布液之表面張力降低，而塗布液變得容易浸透至多孔質基材之空孔內。

【0109】從使親水性材料或親水性被覆層多孔化之觀點，塗布液之樹脂濃度係以1質量%~15質量%為佳，以2質量%~13質量%為較佳，以3質量%~10質量%為更佳。

【0110】塗布液係以水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂已相溶之單相系統之液體為佳。藉由使用單相系統之塗布液形成塗布層，並使該塗布層固化，而形成水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂為已相溶之狀態之親水性材料及親水性被覆層。

【0111】作為對多孔質基材塗布塗布液之手段，可舉出如繞線棒(meyer bar)、模塗布機、反轉輥塗布機、輥塗布機、凹版塗布機等。為了使塗布液含浸在多孔質基材之空孔內，亦可進行例如，加強對多孔質基材之上述塗布手

段之接觸壓力而增加塗布液之塗布量等。塗布液在多孔質基材之空孔內之塗布係也可藉由將多孔質基材浸漬於塗布液來實施。

【0112】塗布層之固化係可藉由將已形成塗布層之多孔質基材浸漬於凝固液，且使塗布層中樹脂成分固化來進行。藉此，取得由多孔質基材與親水性材料與親水性被覆層所構成之複合膜。

【0113】作為凝固液，可舉出例如，水；調製塗布液所使用之良溶劑及貧溶劑與水之混合液。良溶劑與貧溶劑之混合比係以配合調製塗布液所使用之混合溶劑之混合比而在生產上為佳。從使親水性材料或親水性被覆層多孔化之觀點，凝固液中之水之含量係以40質量%~90質量%為佳。凝固液之溫度並無特別限制，以20℃~50℃為佳。

【0114】在凝固液中使塗布層固化後，從凝固液取出複合膜並進行水洗。藉由進行水洗，而從複合膜去除凝固液。並且，藉由乾燥而從複合膜去除水。水洗係藉由例如在水浴中搬送複合膜來進行。乾燥係藉由例如在高溫環境中搬送複合膜，對複合膜吹風，使複合膜與加熱輥接觸等來進行。乾燥溫度係以40℃~120℃為佳，以55~105℃為較佳。

【0115】具備第一親水性材料及第一親水性被覆層之親水性複合膜係能藉由在上述之濕式塗布法中使用不含有聚偏二氟乙烯系樹脂之塗布液來製造。

【0116】在多孔質基材上不具有親水性被覆層之形態

之親水性複合膜係能藉由將對多孔質基材之塗布液之塗布量調製成較少，或、塗布後藉由去除附著於多孔質基材表面上之塗布液來製造。

【0117】本揭示內容之親水性複合膜係也能藉由乾式塗布法進行製造。乾式塗布法係藉由將塗布液塗布於多孔質基材，乾燥塗布層使溶劑揮發去除，而使塗布層固化之方法。但，乾式塗布法在與濕式塗布法相比，由於乾燥後之塗布層容易變得緻密，故在取得良好多孔質構造之面上，以濕式塗布法為佳。

【0118】

<第二實施形態：親水性多孔膜>

本揭示內容之親水性多孔膜係在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂，與具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物(水不溶性共聚物VA)之親水性多孔膜。

【0119】本揭示內容中，多孔膜所含之複數種之樹脂已相溶之狀態係意指使用透過型電子顯微鏡在分解能0.2nm且倍率30000倍下觀察多孔膜時，不會發現樹脂相之不連續之狀態。

【0120】水不溶性共聚物VA係藉由乙烯基醇單位所具有之羥基而展現親水性。本揭示內容之親水性多孔膜藉由包含親水性之水不溶性共聚物VA而展現親水性。本揭示內容之親水性多孔膜藉由在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA，遍布親水性多孔膜

之全體皆展現高均勻性高之親水性。

【0121】 本揭示內容之親水性多孔膜藉由在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA，親水性成分之水不溶性共聚物VA之脫離不易產生。又，本揭示內容之親水性多孔膜藉由水不溶性共聚物VA為水不溶性，親水性成分不易析出至水系媒體。

【0122】 本揭示內容之親水性多孔膜之單面或兩面在藉由下述測量條件所測量之對水接觸角係以60度以下為佳，以前述對水接觸角越小越佳。本揭示內容之親水性多孔膜之單面或兩面，在藉由下述測量條件測量對水接觸角時，以越成為水滴浸透至多孔膜內部而無法測量之狀態之親水性為較佳。對水接觸角之測量方法係如同先前第一實施形態中所陳述。

【0123】 本揭示內容之親水性多孔膜係在內部具有空孔或空隙。

作為本揭示內容之親水性多孔膜之一種實施形態，可舉出如在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之微多孔膜。微多孔膜係意指在內部具有多數之微細孔，且該微細孔成為受到連結之構造，氣體或液體能從一側之面通過至另一側之面的膜。

作為本揭示內容之親水性多孔膜之另一實施形態，可舉出如由在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之纖維狀物所構成之織布或不織布。

【0124】 本揭示內容之親水性多孔膜係使用於例如分

散或溶解於水系媒體中之物質之分離、純化、濃縮、分級等之目的。

作為本揭示內容之親水性多孔膜之構造，可舉出如中空絲膜(中空絲型、浸漬型、匣體型)、管狀膜(圓筒(Tubular)型、多孔獨塊(monolith)型、浸漬型)、平膜(平膜槽、螺旋型、褶型、板型)等。

作為本揭示內容之親水性多孔膜之依據孔徑大小之種類別，可舉出如精密過濾膜、超過濾膜、奈米過濾膜、逆浸透膜等。

作為本揭示內容之親水性多孔膜之用途，可舉出例如，淨水、除菌、海水淡水化、人工透析、醫藥品製造、食品製造、蛋白質之分離等。

【0125】 本揭示內容之親水性多孔膜之膜厚、孔徑及空孔率並非係受到特別限制者，可因應用途、構造或種類別選擇。

【0126】 作為本揭示內容之親水性多孔膜之一種實施形態，可舉出如膜厚為 $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 之親水性多孔膜。

【0127】 作為本揭示內容之親水性多孔膜之一種實施形態，可舉出如平均孔徑為 $1\text{nm}\sim 900\text{nm}$ 之親水性多孔膜。

【0128】 作為本揭示內容之親水性多孔膜之一種實施形態，可舉出如空孔率為 $4\%\sim 70\%$ 之親水性多孔膜。

【0129】 本揭示內容之親水性多孔膜之表面亦可施加各種表面處理。作為表面處理，可舉出如電暈處理、電漿處理、火焰處理、紫外線照射處理等。

【0130】以下，說明本揭示內容之親水性多孔膜所含之成分。

【0131】

[聚偏二氟乙烯系樹脂]

本揭示內容之親水性多孔膜含有聚偏二氟乙烯系樹脂。本揭示內容之親水性多孔膜藉由含有聚偏二氟乙烯系樹脂，而耐熱性、溶劑不溶性、耐藥品性、機械強度優異。

【0132】聚偏二氟乙烯系樹脂之單體單位、組成、具體例及較佳形態係如同先前第一實施形態中所陳述。

【0133】本揭示內容之親水性多孔膜所包含之聚偏二氟乙烯系樹脂可為1種，也可為2種以上。

【0134】聚偏二氟乙烯系樹脂之重量平均分子量(Mw)並非係受到特別限制者，已5萬~500萬為佳，從製膜性之觀點，以50萬~300萬為較佳。聚偏二氟乙烯系樹脂之重量平均分子量之測量方法係如同先前第一實施形態中所陳述。

【0135】本揭示內容之親水性多孔膜中，相對於聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之合計量，聚偏二氟乙烯系樹脂之含量係以40質量%~95質量%為佳。聚偏二氟乙烯系樹脂之含量為40質量%以上時，進行成膜之際容易使膜多孔化。從該觀點，相對於聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之合計量，聚偏二氟乙烯系樹脂之含量係以45質量%以上為較佳，以50質量%以上為更佳，以

55質量%以上為更佳。

另一方面，從使本揭示內容之親水性多孔膜之親水性提升之觀點，相對於聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之合計量，聚偏二氟乙烯系樹脂之含量係以95質量%以下為佳，以85質量%以下為較佳，以75質量%以下為更佳。

【0136】

[水不溶性共聚物VA]

水不溶性共聚物VA至少具有乙烯基醇單位與丙烯酸系單體單位，且為水不溶性。

【0137】水不溶性共聚物VA之單體單位、組成、具體例及較佳形態係如同先前第一實施形態中所陳述。

【0138】本揭示內容之親水性多孔膜所包含之水不溶性共聚物VA可為1種，也可為2種以上。

【0139】水不溶性共聚物VA之重量平均分子量(Mw)並非係受到特別限制者，以5萬~1500萬為佳。

【0140】本揭示內容之親水性多孔膜中，相對於聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之合計量，水不溶性共聚物VA之含量係以5質量%~60質量%為佳。水不溶性共聚物VA之含量為60質量%以下時，進行成膜之際容易使膜多孔化。從該觀點，相對於聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之合計量，水不溶性共聚物VA之含量係以55質量%以下為較佳，以50質量%以下為更佳，以45質量%以下為更佳。

另一方面，從使本揭示內容之親水性多孔膜之親水性提升之觀點，相對於聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之合計量，水不溶性共聚物VA之含量係以5質量%以上為佳，以15質量%以上為較佳，以25質量%以上為更佳。

【0141】

[其他成分]

本揭示內容之親水性多孔膜在不妨礙聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之相溶性之範圍，亦可包含其他成分。作為其他成分，可舉出如聚偏二氟乙烯系樹脂及水不溶性共聚物VA以外之其他樹脂、填料等。

【0142】作為其他樹脂，可舉出如聚醯胺類、聚醯亞胺類、氟系橡膠、纖維素類、聚乙烯縮丁醛、聚乙烯吡咯啉酮、聚醚等。

【0143】作為填料，可舉出如金屬氫氧化物、金屬氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽、黏土礦物等之無機填料；由交聯高分子所構成之粒子、由耐熱性高分子所構成之粒子等之有機填料。

【0144】本揭示內容之親水性多孔膜也可包含界面活性劑、濕潤劑、消泡劑、pH調整劑、著色劑等之添加劑。

【0145】作為具備本揭示內容之親水性多孔膜之複合物之一例，可舉出如：具備基材及配置於前述基材上之本揭示內容之親水性多孔膜之複合膜。

【0146】作為基材，可舉出例如，多孔質基材、剝離

片。

多孔質基材在例如以補強親水性多孔膜強度之目的上，可與親水性多孔膜層合。作為多孔質基材，可舉出如由樹脂所構成之微多孔膜；不織布、紙等之多孔性片等。

剝離片係使用作為例如製造親水性多孔膜時之基材，且在使用親水性多孔膜時會與親水性多孔膜分離之片。

【0147】

〈第二實施形態：親水性多孔膜之製造方法〉

本揭示內容之親水性多孔膜之製造方法並無特別限制。本揭示內容之親水性多孔膜在為微多孔膜且平膜之情況，作為一般性製造方法，可舉出如在基材上以濕式塗布法或乾式塗布法形成親水性多孔膜之製造方法。本揭示內容中，濕式塗布法係指使塗布層在凝固液中固化之方法，乾式塗布法係指乾燥塗布層而使其固化之方法。以下，說明在本揭示內容之親水性多孔膜為微多孔膜且平膜之情況之濕式塗布法之實施形態例。

【0148】濕式塗布法係將含有聚偏二氟乙烯系樹脂及水不溶性共聚物VA之塗布液塗布於基材上，浸漬於凝固液而使塗布層固化，從凝固液取得後進行水洗及乾燥之方法。

【0149】塗布層形成用之塗布液係使聚偏二氟乙烯系樹脂及水不溶性共聚物VA溶解於溶劑來製作。塗布液中因應必要可使聚偏二氟乙烯系樹脂及水不溶性共聚物VA以外之其他成分溶解或分散。塗布液之溶劑種類、溶劑之

組成、樹脂濃度、塗布液之塗布手段係如同先前第一實施形態中所陳述。

【0150】塗布層之固化係藉由將已形成塗布層之基材浸漬於凝固液，並使塗布層中樹脂成分固化來進行。藉此，取得由基材與多孔膜所構成之複合膜。凝固液之溶劑種類、溶劑之組成、溶劑之溫度係如同先前第一實施形態中所陳述。

【0151】在凝固液中使塗布層固化後，從凝固液取出複合膜並進行水洗。藉由進行水洗，而從複合膜去除凝固液。並且，藉由進行乾燥而複合膜去除水。水洗之方法、乾燥之方法、乾燥條件係如同先前第一實施形態中所陳述。

【0152】藉由以上步驟，而取得具備基材與本揭示內容之親水性多孔膜之複合膜。並且，藉由從基材剝離多孔膜，而取得本揭示內容之親水性多孔膜。

【0153】本揭示內容之親水性多孔膜係以能以乾式塗布法來製造。乾式塗布法係藉由將塗布液塗布於基材上，乾燥塗布層使溶劑揮發除去，而在基材上形成多孔膜之方法。但，乾式塗布法在與濕式塗布法相比，由於乾燥後之塗布層容易變得緻密，故在從取得良好多孔質構造之觀點，以濕式塗布法為佳。

【0154】

< 第二實施形態：親水性樹脂組成物 >

本揭示內容之親水性樹脂組成物為在已相溶之狀態下

包含聚偏二氟乙烯系樹脂，與，具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物(水不溶性共聚物VA)之親水性樹脂組成物。本揭示內容之親水性樹脂組成物為固體之樹脂組成物。

【0155】作為本揭示內容之親水性樹脂組成物之形態例，可舉出如本揭示內容之親水性多孔膜。

作為本揭示內容之親水性樹脂組成物之另一形態例，可舉出如纖維、粒子、非多孔性之膜等。

【0156】本揭示內容之親水性樹脂組成物藉由包含親水性之水不溶性共聚物VA而展現親水性。本揭示內容之親水性樹脂組成物藉由在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA，故遍布親水性樹脂組成物之全體皆展現高均勻性之親水性。

【0157】本揭示內容之親水性樹脂組成物藉由在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA，故不易產生親水性成分之水不溶性共聚物VA之脫離。又，本揭示內容之親水性樹脂組成物藉由水不溶性共聚物VA為水不溶性，故親水性成分不易析出至水系媒體。

【0158】本揭示內容之親水性樹脂組成物所包含之聚偏二氟乙烯系樹脂之具體形態及較佳形態係與先前關於本揭示內容之親水性多孔膜所陳述之形態相同。

本揭示內容之親水性樹脂組成物所包含之水不溶性共聚物VA之具體形態及較佳形態係與先前關於本揭示內容

之親水性多孔膜所陳述之形態相同。

本揭示內容之親水性樹脂組成物中之聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之組合及混合比例之具體形態及較佳形態係與先前關於本揭示內容之親水性多孔膜所陳述之形態相同。

【0159】 本揭示內容之親水性樹脂組成物亦可包含聚偏二氟乙烯系樹脂及水不溶性共聚物VA以外之其他樹脂、填料、界面活性劑、濕潤劑、消泡劑、pH調整劑、著色劑等。該等其他成分之具體例係與先前關於本揭示內容之親水性多孔膜所陳述之具體例相同。

【0160】 本揭示內容之親水性樹脂組成物之製造方法並無特別限制。作為一般性製造方法，可舉出如有機溶劑中溶解聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA而調製樹脂溶液後，從樹脂溶液去除有機溶劑之製造方法。作為有機溶劑，以至少包含前述之良溶劑之有機溶劑為佳。

[實施例]

【0161】 以下例舉實施例，更具體地說明本揭示內容之親水性複合膜。以下之實施例所示之材料、使用量、比例、處理操作順序等只要不超出本揭示內容之要旨，皆能適宜變更。因此，本揭示內容之親水性複合膜之範圍不應解釋成受到以下所示之具體例所限定者。

【0162】

<第一實施形態：親水性複合膜之製作>

(1)多孔質基材之空孔內具有第一親水性材料之複合膜

[實施例 1]

使下述之水不溶性共聚物 VA 以樹脂濃度成為 5.0 質量 % 之方式溶解於二甲基乙醯胺 (DMAc) 與三丙二醇 (TPG) 之混合溶劑 (DMAc : TPG=80 : 20 [質量比])，而取得塗布液。

【 0163 】

• 水不溶性共聚物 VA

使部分皂化聚乙烯醇 (聚合度 : 500，皂化度 : 74 莫耳 %) 與甲基丙烯酸甲酯進行聚合之聚合物，聚合比 (質量基準)=63 : 37。溶解度 : 1.8g/100g 水。

【 0164 】 作為多孔質基材，準備聚乙烯微多孔膜 (膜厚 9.0 μ m，格雷值 (gurley value) 170 秒 /100mL、空孔率 43%、平均孔徑 45nm、對水接觸角 103 度)。

【 0165 】 將多孔質基材浸漬於塗布液而使塗布液含浸於多孔質基材之空孔內後取出，並去除附著於多孔質基材表面之塗布液。其次，將空孔內包含塗布液之多孔質基材浸漬於凝固液 (水 : DMAc : TPG=62.5 : 30 : 7.5 [質量比]，液溫 35 $^{\circ}$ C) 而使塗布液固化。其次，將此水洗並乾燥而取得複合膜。該複合膜係在聚乙烯微多孔膜之空孔內具有第一親水性材料。

【 0166 】

[實施例 2]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成下述以外，其他係

與實施例1相同地操作而取得複合膜。

【0167】

- 水不溶性共聚物VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：75莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=40：60。溶解度：1.2g/100g水。

【0168】

[實施例3]

除了將水不溶性共聚物VA變更成下述以外，其他係與實施例1相同地操作而取得複合膜。

【0169】

- 水不溶性共聚物VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：75莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=85：15。溶解度：2.0g/100g水。

【0170】

[實施例4]

除了將水不溶性共聚物VA變更成下述以外，其他係與實施例1相同地操作而取得複合膜。

【0171】

- 水不溶性共聚物VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：72莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.6g/100g水。

【 0172】**[實施例 5]**

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成下述以外，其他係與實施例 1 相同地操作而取得複合膜。

【 0173】

• 水不溶性共聚物 VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：74 莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與苯乙烯進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.3g/100g 水。

【 0174】**[實施例 6]**

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成下述以外，其他係與實施例 1 相同地操作而取得複合膜。

【 0175】

• 水不溶性共聚物 VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：74 莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸甲酯進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.4g/100g 水。

【 0176】**[實施例 7]**

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成下述以外，其他係與實施例 1 相同地操作而取得複合膜。

【 0177】

• 水不溶性共聚物 VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：74莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與甲基丙烯酸進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.4g/100g水。

【0178】

[實施例8-1]

使下述之水不溶性共聚物VA以樹脂濃度成為0.2質量%之方式溶解於水與乙醇之混合溶劑(水：乙醇=50：50[體積比])，而取得塗布液。

【0179】

· 水不溶性共聚物VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：55莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.3g/100g水。

【0180】 作為多孔質基材，準備實施例1中使用之聚乙烯微多孔膜。

【0181】 將多孔質基材浸漬於塗布液而使塗布液含浸於多孔質基材之空孔內後取出，並去除附著於多孔質基材表面之塗布液。其次，乾燥此物而取得複合膜。該複合膜係在聚乙烯微多孔膜之空孔內具有第一親水性材料。

【0182】

[實施例8-2]

除了將水不溶性共聚物VA變更成下述以外，其他係與實施例8-1同樣地操作而取得複合膜。

【0183】

- 水不溶性共聚物 VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：60莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.4g/100g水。

【0184】

[實施例 8-3]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成下述以外，其他係與實施例 8-1 同樣地操作而取得複合膜。

【0185】

- 水不溶性共聚物 VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：65莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.5g/100g水。

【0186】

[實施例 9]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成下述以外，其他係與實施例 8-1 同樣地操作而取得複合膜。

【0187】

- 水不溶性共聚物 VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：60莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：15：22。溶解度：1.6g/100g水。

【0188】

[比較例 1]

將實施例 1 中使用之聚乙烯微多孔膜作為比較例 1 之膜。

【0189】

[比較例 2]

使下述之水溶性聚合物以樹脂濃度成為 2.0 質量 % 之方式溶解於 DMAc 與 TPG 之混合溶劑 (DMAc : TPG = 80 : 20 [質量比]) 而取得塗布液。

【0190】

· 水溶性聚合物

部分皂化聚乙烯醇 (聚合度 : 500 , 皂化度 : 74 莫耳 %) 。 溶解度 : 96g/100g 水。

【0191】 作為多孔質基材 , 準備實施例 1 中使用之聚乙烯微多孔膜。

【0192】 將多孔質基材浸漬於塗布液而使塗布液含浸於多孔質基材之空孔內後取出 , 並去除附著於多孔質基材表面之塗布液。其次 , 將空孔內包含塗布液之多孔質基材浸漬於凝固液 (水 : DMAc : TPG = 62.5 : 30 : 7.5 [質量比] , 液溫 35°C) 而使塗布液固化。其次 , 將此水洗並乾燥而取得複合膜。該複合膜係在聚乙烯微多孔膜之空孔內具有前述水溶性聚合物。

【0193】

(2) 多孔質基材之空孔內具有第一親水性材料 , 且多孔質基材之兩面具有第一親水性被覆層之複合膜

[實施例 11]

使用實施例 1 所使用之塗布液及多孔質基材。將塗布液塗布於多孔質基材之兩面(此時，表裏之塗布量以成為等量之方式來塗布)，浸漬於凝固液(水：DMAc：TPG=62.5：30：7.5[質量比]，液溫 35℃)使其固化。其次，將此水洗並乾燥而取得複合膜。該複合膜係在聚乙烯微多孔膜之空孔內具有第一親水性材料，且聚乙烯微多孔膜之兩面具有第一親水性被覆層。

【0194】

[實施例 12]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 2 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 11 同樣地操作而取得複合膜。

【0195】

[實施例 13]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 3 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 11 同樣地操作而取得複合膜。

【0196】

[實施例 14]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 4 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 11 同樣地操作而取得複合膜。

【0197】

[實施例 15]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 5 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 11 同樣地操作而取得複合膜。

【0198】

[實施例 16]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 6 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 11 同樣地操作而取得複合膜。

【0199】

[實施例 17]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 7 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 11 同樣地操作而取得複合膜。

【0200】

(3) 在多孔質基材之空孔內具有第二親水性材料之複合膜

[實施例 21]

在表 4 所示之質量比例下使樹脂濃度成為 5.0 質量 % 之方式，使實施例 1 中使用之水不溶性共聚物 VA 與下述之聚偏二氟乙烯系樹脂溶解於二甲基乙醯胺 (DMAc) 與三丙二醇 (TPG) 之混合溶劑 (DMAc : TPG = 80 : 20 [質量比]) 而取得塗布液。

【0201】

• 聚偏二氟乙烯系樹脂 (PVDF 系樹脂)

偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物，六氟丙烯 (HFP) 單位：

12.4質量%、重量平均分子量(Mw)：86萬。

【0202】作為多孔質基材，準備實施例1中使用之聚乙烯微多孔膜。

【0203】將多孔質基材浸漬於塗布液而使塗布液含浸於多孔質基材之空孔內後取出，並去除附著於多孔質基材表面之塗布液。其次，將空孔內包含塗布液之多孔質基材浸漬於凝固液(水：DMAc：TPG=62.5：30：7.5[質量比]、液溫35℃)而使塗布液固化。其次，將此水洗並乾燥而取得複合膜。該複合膜係在聚乙烯微多孔膜之空孔內具有第二親水性材料。

【0204】

[實施例22]

除了將水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之混合比例變更成表4所示以外，其他係與實施例21同樣地操作而取得複合膜。

【0205】

[實施例23]

除了將水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之混合比例變更成表4所示以外，其他係與實施例21同樣地操作而取得複合膜。

【0206】

[實施例24]

除了將水不溶性共聚物VA變更成實施例2中使用之水不溶性共聚物VA以外，其他係與實施例21同樣地操作而

取得複合膜。

【0207】

[實施例 25]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 3 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 21 同樣地操作而取得複合膜。

【0208】

[實施例 26]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 4 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 21 同樣地操作而取得複合膜。

【0209】

[實施例 27]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 5 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 21 同樣地操作而取得複合膜。

【0210】

[實施例 28]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 6 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 21 同樣地操作而取得複合膜。

【0211】

[實施例 29]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 7 中使用之水

不溶性共聚物VA以外，其他係與實施例21同樣地操作而取得複合膜。

【0212】

[實施例30]

除了將聚偏二氟乙烯系樹脂變更成下述以外，其他係與實施例21同樣地操作而取得複合膜。

【0213】

· 聚偏二氟乙烯系樹脂(PVDF系樹脂)

偏二氟乙烯均聚物，重量平均分子量(Mw)：58萬。

【0214】

[比較例3]

除了將水不溶性共聚物VA變更成比較例2所使用之水溶性聚合物以外，其他係與實施例21同樣地操作而取得複合膜。該複合膜係在聚乙烯微多孔膜之空孔內具有由前述水溶性聚合物及PVDF系樹脂所構成之親水性材料。

【0215】

(4)在多孔質基材之空孔內具有第二親水性材料，且多孔質基材之兩面具有第二親水性被覆層之複合膜

[實施例31]

使用實施例21所使用之塗布液及多孔質基材。將塗布液塗布於多孔質基材之兩面(此時，以使表裏之塗布量成為等量之方式來塗布)並浸漬於凝固液(水：DMAc：TPG=62.5：30：7.5[質量比]、液溫35℃)使其固化。其次，將此水洗並乾燥而取得複合膜。該複合膜係在聚乙烯

微多孔膜之空孔內具有第二親水性材料，且聚乙烯微多孔膜之兩面具有第二親水性被覆層。

【0216】

[實施例32]

除了將水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之混合比例變更成如表5所示以外，其他係與實施例31同樣地操作而取得複合膜。

【0217】

[實施例33]

除了將水不溶性共聚物VA與聚偏二氟乙烯系樹脂之混合比例變更成如表5所示以外，其他係與實施例31同樣地操作而取得複合膜。

【0218】

[實施例34]

除了將水不溶性共聚物VA變更成實施例2中使用之水不溶性共聚物VA以外，其他係與實施例31同樣地操作而取得複合膜。

【0219】

[實施例35]

除了將水不溶性共聚物VA變更成實施例3中使用之水不溶性共聚物VA以外，其他係與實施例31同樣地操作而取得複合膜。

【0220】

[實施例36]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 4 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 31 同樣地操作而取得複合膜。

【 0221 】

[實施例 37]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 5 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 31 同樣地操作而取得複合膜。

【 0222 】

[實施例 38]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 6 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 31 同樣地操作而取得複合膜。

【 0223 】

[實施例 39]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成實施例 7 中使用之水不溶性共聚物 VA 以外，其他係與實施例 31 同樣地操作而取得複合膜。

【 0224 】

[實施例 40]

除了將聚偏二氟乙烯系樹脂變更成實施例 30 中使用之聚偏二氟乙烯系樹脂以外，其他係與實施例 31 同樣地操作而取得複合膜。

【 0225 】

〈第一實施形態：親水性複合膜之性能評價〉

如以下所述般施行實施例及比較例之各複合膜之物性測量及性能評價。將結果展示於表1~表5。

【0226】

[複合膜中之樹脂狀態]

對於使用聚偏二氟乙烯系樹脂之實施例及比較例，藉由超薄切片(Ultramicrotome)裝置，將複合膜朝厚度方向切斷，而製作出薄片試料。在25℃之乾燥器內，藉由重金屬染色法來染色薄片試料24小時。使用透過型電子顯微鏡(日本電子股份有限公司製JEM-1400Plus)在分解能0.2nm且倍率30000倍下觀察經染色之薄片試料，確認樹脂成分已相溶。

【0227】

[複合膜之厚度]

複合膜之厚度係使用接觸式之厚度計(三豐公司，LITEMATIC VL-50)測量20點，並藉由將此平均來求出。測量端子係使用直徑5mm之圓柱狀端子，測量中係調整成施加0.01N之荷重。

【0228】

[格雷值]

複合膜之格雷值(秒/100mL)係根據JIS P8117：2009，使用格雷式透氣度測量器(東洋精機公司，G-B2C)進行測量。

【0229】

[質量變化]

將複合膜切出50mm×50mm之大小，並此作為試料。將試料浸漬於液溫30℃之水100mL，並以攪拌葉攪拌24小時。其次，取出試料，在溫度60℃下真空乾燥。依據下述式算出處理前後之複合膜之質量變化。

【0230】

質量變化(%)={ (處理前之複合膜之質量)-(處理後之複合膜之質量) } ÷ (處理前之複合膜之質量) × 100

【0231】**[透水性]**

對上下分割式之吊夾漏斗(桐山製作所製吊夾漏斗(Separoto)55Z組：過濾面內徑38mm)夾上50mm×50mm之複合膜，並吸引過濾50mL之蒸餾水(真空度4kPa)。重複上述吸引過濾10次，並觀察透水之狀況。

【0232】

【表 1】

形態	比較例 1		比較例 2		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
	空孔內之親水性材料	無	水溶性	無	無	第一	第一	第一	第一	第一	第一
PVA系 樹脂	基材上之親水性被覆層	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	乙醇基醇		100		63	40	85	63	63	63	63
	甲基丙烯酸甲酯		0		37	60	15	30	30	30	30
	丙烯酸甲酯		0		0	0	0	0	0	0	0
	甲基丙烯酸		0		0	0	0	0	0	0	0
	丙烯酸		0		0	0	0	7	0	0	0
	苯乙烯		0		0	0	0	0	7	0	0
PVA之皂化度	莫耳%	74	74	74	74	75	72	74	74	74	74
溶解度	g/100g水	96	96	1.8	1.2	2.0	1.6	1.3	1.4	1.4	1.4
膜厚	μm	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
格雷值	秒/100mL	170	220	218	205	236	217	218	214	218	218
質量變化	%	0	22	0	0	0	0	0	0	0	0
透水性	—	無透水	初期良好， 但隨時間惡化	良好， 無經時變化	良好， 無經時變化	良好， 無經時變化	良好， 無經時變化	良好， 無經時變化	良好， 無經時變化	良好， 無經時變化	良好， 無經時變化

【 0233】

【表 2】

形態	空孔內之親水性材料		實施例 8-1	實施例 8-2	實施例 8-3	實施例 9
	基材上之親水性被覆層		第一	第一	第一	第一
PVA系 樹脂	乙醇基醇	質量%	無	無	無	無
	甲基丙烯酸甲酯	質量%	63	63	63	63
	丙烯酸甲酯	質量%	30	30	30	15
	甲基丙烯酸	質量%	0	0	0	0
	丙烯酸	質量%	0	0	0	0
	苯乙烯	質量%	7	7	7	22
	PVA之皂化度	莫耳%	0	0	0	0
物性· 性能	溶解度	g/100g水	55	60	65	60
	膜厚	μm	1.3	1.4	1.5	1.6
	格雷值	秒/100mL	9.0	9.0	9.0	9.1
	質量變化	%	262	285	302	305
	透水性	—	0	0	0	0
			良好， 無經時 變化	良好， 無經時 變化	良好， 無經時 變化	良好， 無經時 變化

【 0234】

【表 3】

		實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17
形態	空孔內之親水性材料	第一	第一	第一	第一	第一	第一	第一
	基材上之親水性被覆層	第一	第一	第一	第一	第一	第一	第一
PVA系 樹脂	乙烯基醇	質量%	63	40	85	63	63	63
	甲基丙烯酸甲酯	質量%	37	60	15	30	30	30
	丙烯酸甲酯	質量%	0	0	0	0	0	0
	甲基丙烯酸	質量%	0	0	0	0	0	0
	丙烯酸	質量%	0	0	0	7	0	0
	苯乙烯	質量%	0	0	0	0	7	0
	PVA之皂化度	莫耳%	74	75	75	72	74	74
物性· 性能	溶解度	g/100g水	1.8	1.2	2.0	1.6	1.3	1.4
	膜厚	μm	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	格雷值	秒/100mL	233	220	251	232	233	233
	質量變化	%	0	0	0	0	0	0
	透水性	—	良好， 無經時 變化	良好， 無經時 變化	良好， 無經時 變化	良好， 無經時 變化	良好， 無經時 變化	良好， 無經時 變化

【 0235】

【表 4】

		比較例 3	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30
形態	空孔內之親水性材料	水溶性	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二
	基材上之親水性被覆層	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
PVA系 樹脂	乙稀基醇	100	63	63	63	40	85	63	63	63	63	63
	甲基丙烯酸甲酯	0	37	37	37	60	15	30	30	30	30	37
	丙烯酸甲酯	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0
	甲基丙烯酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0
	丙烯酸	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0
	苯乙烯	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0
	PVA之皂化度	74	74	74	74	74	75	72	74	74	74	74
PVDF系 樹脂	溶解度	96	1.8	1.8	1.8	1.2	2.0	1.6	1.3	1.4	1.4	1.8
	HFP	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	0
混合比例	Mw	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	58萬
	PVA系樹脂	40	40	55	10	40	40	40	40	40	40	40
	PVDF系樹脂	60	60	45	90	60	60	60	60	60	60	60
物性・ 性能	樹脂之狀態	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
	膜厚	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	格雷值	213	213	218	207	200	231	212	213	209	213	212
	質量變化	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	透水性	初期良好，但 隨時間惡化	尚為良好 ，無經時 變化	良好，無 經時變化	尚為良好 ，無經時 變化	尚為良好 ，無經時 變化	尚為良好 ，無經時 變化	尚為良好 ，無經時 變化	尚為良好 ，無經時 變化	尚為良好 ，無經時 變化	尚為良好 ，無經時 變化	尚為良好 ，無經時 變化

【 0236】

【表 5】

實施例		實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
31		32	33	34	35	36	37	38	39	40				
形態	空孔內之親水性材料	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二
	基材上之親水性被覆層	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二	第二
PVA系樹脂	乙烯基醇	63	63	40	85	63	63	63	63	63	63	63	63	63
	甲基丙烯酸甲酯	37	37	60	15	30	30	30	30	30	30	30	30	37
	丙烯酸甲酯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	甲基丙烯酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	丙烯酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	苯乙烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	PVA之皂化度	74	74	75	75	75	72	74	74	74	74	74	74	74
PVDF系樹脂	溶解度	1.8	1.8	1.2	2.0	1.6	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.8
	HFP	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	0
	Mw	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	86萬	58萬
	PVA系樹脂	40	55	10	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
混合比例	PVDF系樹脂	60	45	90	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	樹脂之狀態	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
	膜厚	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	格雷值	228	233	222	215	246	228	224	228	228	224	228	228	227
	質量變化	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
物性・性能	透水性	尚為良好，無經時變化	良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化
	物性・性能	尚為良好，無經時變化	良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化	尚為良好，無經時變化

【 0237 】

< 第二實施形態：親水性多孔膜之製作 >

[實施例 101]

在表 6 所示之質量比例下，以樹脂濃度成為 5.0 質量 % 之方式使下述之聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物 VA 溶解於二甲基乙醯胺 (DMAc) 與三丙二醇 (TPG) 之混合溶劑 (DMAc : TPG = 80 : 20 [質量比]) 而取得塗布液。

【 0238 】

・ 聚偏二氟乙烯系樹脂 (PVDF 系樹脂)

偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物，六氟丙烯 (HFP) 單位：12.4 質量 %、重量平均分子量 (Mw)：86 萬。

【 0239 】

・ 水不溶性共聚物 VA

使部分皂化聚乙烯醇 (聚合度：500，皂化度：74 莫耳 %) 與甲基丙烯酸甲酯進行聚合之聚合物，聚合比 (質量基準) = 63 : 37。溶解度：1.8g/100g 水。

【 0240 】 使用刮刀膜塗布機 (doctor blade film applicator) 將塗布液塗布於玻璃上，並浸漬於凝固液 (水 : DMAc : TPG = 62.5 : 30 : 7.5 [質量比]，液溫 35℃) 使其固化。其次，將此水洗並乾燥，從玻璃上剝離而取得多孔膜。

【 0241 】**[實施例 102]**

除了將聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物 VA 之

混合比例變更成如表6所示以外，其他係與實施例101同樣地操作而取得多孔膜。

【0242】

[實施例103]

除了將聚偏二氟乙烯系樹脂與水不溶性共聚物VA之混合比例變更成如表6所示以外，其他係與實施例101同樣地操作而取得多孔膜。

【0243】

[實施例104]

除了將水不溶性共聚物VA變更成下述以外，其他係與實施例101同樣地操作而取得多孔膜。

【0244】

- 水不溶性共聚物VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：75莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=40：60。溶解度：1.2g/100g水。

【0245】

[實施例105]

除了將水不溶性共聚物VA變更成下述以外，其他係與實施例101同樣地操作而取得多孔膜。

【0246】

- 水不溶性共聚物VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：75莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯進行聚合之聚合物，聚合比(質量基

準)=85：15。溶解度：2.0g/100g水。

【0247】

[實施例106]

除了將水不溶性共聚物VA變更成下述以外，其他係與實施例101同樣地操作而取得多孔膜。

【0248】

- 水不溶性共聚物VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：72莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.6g/100g水。

【0249】

[實施例107]

除了將水不溶性共聚物VA變更成下述以外，其他係與實施例101同樣地操作而取得多孔膜。

【0250】

- 水不溶性共聚物VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：74莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與苯乙烯進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.3g/100g水。

【0251】

[實施例108]

除了將水不溶性共聚物VA變更成下述以外，其他係與實施例101同樣地操作而取得多孔膜。

【0252】

- 水不溶性共聚物 VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：74莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸甲酯進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.4g/100g水。

【0253】

[實施例109]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成下述以外，其他係與實施例101同樣地操作而取得多孔膜。

【0254】

- 水不溶性共聚物 VA

使部分皂化聚乙烯醇(聚合度：500，皂化度：74莫耳%)與甲基丙烯酸甲酯與甲基丙烯酸進行聚合之聚合物，聚合比(質量基準)=63：30：7。溶解度：1.4g/100g水。

【0255】

[實施例110]

除了將聚偏二氟乙烯系樹脂變更成下述以外，其他係與實施例101同樣地操作而取得多孔膜。

【0256】

- 聚偏二氟乙烯系樹脂(PVDF系樹脂)

偏二氟乙烯均聚物，重量平均分子量(Mw)：58萬。

【0257】

[比較例101]

不使用水不溶性共聚物 VA，僅使聚偏二氟乙烯系樹脂溶解於混合溶劑而取得塗布液以外，其他係與實施例

101同樣地操作而取得多孔膜。

【0258】

[比較例 102]

除了將水不溶性共聚物 VA 變更成下述之水溶性聚合物以外，其他係與實施例 101 同樣地操作而取得多孔膜。

【0259】

· 水溶性聚合物

部分皂化聚乙炔醇(聚合度：500，皂化度：74 莫耳%)。溶解度：96g/100g 水。

【0260】

[比較例 103]

在比較例 101 取得之聚偏二氟乙炔系樹脂之多孔膜上，藉由下述之處理方法而設置親水性層。

【0261】 使實施例 101 中使用之水不溶性共聚物 VA 以樹脂濃度成為 2.0 質量%之方式溶解於 DMAc 與 TPG 之混合溶劑 (DMAc : TPG=80 : 20[質量比]) 而取得塗布液。將該塗布液塗布於比較例 101 取得之聚偏二氟乙炔系樹脂之多孔膜之兩面(此時，以表裏之塗布量成為等量之方式來塗布)並浸漬於凝固液(水 : DMAc : TPG=62.5 : 30 : 7.5[質量比]，液溫 35℃)使其固化。其次，將此水洗並乾燥，而取得在聚偏二氟乙炔系樹脂之多孔膜之兩面被水不溶性共聚物 VA 所被覆之多孔膜。

【0262】

< 第二實施形態：親水性多孔膜之性能評價 >

使用與第一實施形態之物性測量及性能評價相同之方法施行實施例 101~110 及比較例 101~103 之各多孔膜之物性測量及性能評價。將結果展示於表 6~表 7。

【 0263 】

【表 6】

		實施例 101	實施例 102	實施例 103	實施例 104	實施例 105	實施例 106	實施例 107	實施例 108	實施例 109	實施例 110	
PVDF 系 樹脂	HFP	質量%	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	0	
	Mw	—	86 萬	86 萬	86 萬	86 萬	86 萬	86 萬	86 萬	86 萬	58 萬	
PVA 系 樹脂	乙烯基醇	質量%	63	63	63	40	85	63	63	63	63	
	甲基丙烯酸甲酯	質量%	37	37	37	60	15	30	30	30	37	
	丙烯酸甲酯	質量%	0	0	0	0	0	0	0	7	0	
	甲基丙烯酸	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0	7	
	丙烯酸	質量%	0	0	0	0	0	7	0	0	0	
	苯乙烯	質量%	0	0	0	0	0	0	7	0	0	
	PVA 之皂化度	莫耳%	74	74	74	75	75	72	74	74	74	74
	溶解度	g/100g 水	1.8	1.8	1.8	1.2	2.0	1.6	1.3	1.4	1.4	1.8
	PVDF 系樹脂	質量%	60	45	90	60	60	60	60	60	60	60
	PVA 系樹脂	質量%	40	55	10	40	40	40	40	40	40	40
物性・ 性能	樹脂之狀態	—	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	
	膜厚	μm	52	51	54	52	52	54	52	53	52	
	格蕾值	秒/100mL	254	268	232	219	285	251	252	248	254	
	質量變化	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	透水性	—	良好，無 經時變化	非常良好，無經 時變化	尚為良好 ，無經時 變化	良好，無 經時變化	良好，無 經時變化	良好，無 經時變化	良好，無 經時變化	良好，無 經時變化	良好，無 經時變化	

【 0264 】

【表 7】

		比較例 101	比較例 102	比較例 103
PVDF系 樹脂	HFP	質量% 12.4	12.4	12.4
	Mw	— 86萬	86萬	86萬
PVA系 樹脂	乙醇基醇	質量% 100	100	63
	甲基丙烯酸甲酯	質量% 0	0	37
	丙烯酸甲酯	質量% 0	0	0
	甲基丙烯酸	質量% 0	0	0
	丙烯酸	質量% 0	0	0
	苯乙烯	質量% 0	0	0
	PVA 之皂化度	莫耳% 74	74	74
混合比例	溶解度	g/100g 水 96	96	1.8
	PVDF系樹脂	質量% 100	60	—
物性・ 性能	PVA系樹脂	質量% 0	40	—
	樹脂之狀態	—	相溶	—
	膜厚	μm 51	52	54
	格雷值	秒/100mL 205	248	348
	質量變化	% 0	29	17
	透水性	—	無透水	初期尚為良好， 但隨時間惡化
			初期非常良好， 但隨時間惡化	初期尚為良好， 但隨時間惡化

【0265】藉由將2018年7月5日提出專利申請之日本國申請號第2018-128498號之揭示全體作為參照內容導入於本說明書。藉由將2018年7月5日提出專利申請之日本國申請號第2018-128499號之揭示全體作為參照內容導入於本說明書。

【0266】本說明書記載之全部文獻、專利申請案、及技術規格與具體且分別之記載係藉由參照而導入個別之文獻、專利申請案、及技術規格的情況相同程度地藉由參照而導入於本說明書中。



202006033

【發明摘要】

【中文發明名稱】

親水性複合膜、親水性多孔膜及親水性樹脂組成物

【英文發明名稱】

HYDROPHILIC COMPOSITE MEMBRANE, HYDROPHILIC
POROUS MEMBRANE, AND HYDROPHILIC RESIN COMPOSITION

【中文】

一種親水性複合膜，其特徵為具備：多孔質基材，及，存在於前述多孔質基材之空孔內之第一親水性材料及第二親水性材料之至少一者之親水性材料。第一親水性材料：包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物之親水性材料。第二親水性材料：在已相溶之狀態下包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物，與聚偏二氟乙烯系樹脂之親水性材料。

一種親水性多孔膜，其係在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂，具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物。

一種親水性樹脂組成物，其係在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂，及具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物。

【 英文 】

An hydrophilic composite membrane includes a porous substrate and an hydrophilic material that is present inside cavities in the porous substrate and that is at least one of a first hydrophilic material or a second hydrophilic material. First hydrophilic material: an hydrophilic material including a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit. Second hydrophilic material: an hydrophilic material including, in a compatible state, a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit, and a polyvinylidene fluoride resin.

An hydrophilic porous membrane includes, in a compatible state, a polyvinylidene fluoride resin and a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit.

An hydrophilic resin composition includes, in a compatible state, a polyvinylidene fluoride resin and a water-insoluble copolymer having a vinyl alcohol unit and an acrylic monomer unit.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種親水性複合膜，其特徵為具備：多孔質基材，及，存在於前述多孔質基材之空孔內之下述第一親水性材料及第二親水性材料之至少一者之親水性材料；

第一親水性材料：包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物之親水性材料；

第二親水性材料：在已相溶之狀態下包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物與聚偏二氟乙烯系樹脂之親水性材料。

【第2項】

如請求項1之親水性複合膜，其中前述多孔質基材之平均孔徑為1nm~4000nm。

【第3項】

如請求項1或請求項2之親水性複合膜，其中前述多孔質基材之單面或兩面之對水接觸角為85度~130度。

【第4項】

如請求項1~請求項3中任一項之親水性複合膜，其中前述水不溶性共聚物中之前述乙烯基醇單位之質量比例為40質量%~90質量%。

【第5項】

如請求項1~請求項4中任一項之親水性複合膜，其中前述丙烯酸系單體單位包含選自由甲基丙烯酸酯單位及丙烯酸酯單位所成群之至少1種。

【第6項】

如請求項1~請求項5中任一項之親水性複合膜，其中前述第二親水性材料所包含之前述水不溶性共聚物與前述聚偏二氟乙烯系樹脂之質量比(前述水不溶性共聚物：前述聚偏二氟乙烯系樹脂)為5：95~60：40。

【第7項】

如請求項1~請求項6中任一項之親水性複合膜，其中更具備設置於前述多孔質基材之單面或兩面之親水性被覆層，

前述親水性被覆層為下述之第一親水性被覆層及第二親水性被覆層之至少一者；

第一親水性被覆層：包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物之親水性被覆層；

第二親水性被覆層：在已相溶之狀態下包含具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物與聚偏二氟乙烯系樹脂之親水性被覆層。

【第8項】

如請求項7之親水性複合膜，其中前述第一親水性被覆層或前述第二親水性被覆層為多孔質層。

【第9項】

如請求項1~請求項8中任一項之親水性複合膜，其中前述多孔質基材為聚烯烴微多孔膜。

【第10項】

一種親水性多孔膜，其係在已相溶之狀態下包含聚偏

二氟乙烯系樹脂，與具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物。

【第11項】

如請求項10之親水性多孔膜，其中前述水不溶性共聚物中之前述乙烯基醇單位之質量比例為40質量%~90質量%。

【第12項】

如請求項10或請求項11之親水性多孔膜，其中前述丙烯酸系單體單位包含選自由甲基丙烯酸酯單位及丙烯酸酯單位所成群之至少1種。

【第13項】

如請求項10~請求項12中任一項之親水性多孔膜，其中前述親水性多孔膜所包含之前述聚偏二氟乙烯系樹脂與前述水不溶性共聚物之質量比(前述聚偏二氟乙烯系樹脂：前述水不溶性共聚物)為40：60~95：5。

【第14項】

一種親水性樹脂組成物，其係在已相溶之狀態下包含聚偏二氟乙烯系樹脂，與具有乙烯基醇單位及丙烯酸系單體單位之水不溶性共聚物。

【第15項】

如請求項14之親水性樹脂組成物，其中前述水不溶性共聚物中之前述乙烯基醇單位之質量比例為40質量%~90質量%。

【第16項】

如請求項 14 或請求項 15 之親水性樹脂組成物，其中前述丙烯酸系單體單位包含選自由甲基丙烯酸酯單位及丙烯酸酯單位所成群之至少 1 種。

【第 17 項】

如請求項 14~請求項 16 中任一項之親水性樹脂組成物，其中前述親水性樹脂組成物所包含之前述聚偏二氟乙烯系樹脂與前述水不溶性共聚物之質量比(前述聚偏二氟乙烯系樹脂：前述水不溶性共聚物)為 40：60~95：5。