

(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
2021年9月30日(30.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/192546 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 5/18 (2006.01) *C08F 259/08* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C08F 292/00* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08J 9/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/001701

(22) 国際出願日: 2021年1月19日(19.01.2021)

(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 2020-058290 2020年3月27日(27.03.2020) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 山本 瑞木 (YAMAMOTO Mizuki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 加藤 智

也 (KATO Tomoya); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 浪岡 優吉 (NAMIOKA Yukichi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP).

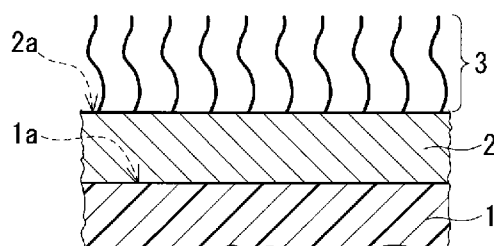
(74) 代理人: 鎌田 耕一, 外 (KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** MANUFACTURING METHOD FOR POROUS BASE MATERIAL HAVING MODIFIED HOLE SURFACES AND POROUS BASE MATERIAL HAVING MODIFIED HOLE SURFACES

(54) 発明の名称: 孔の表面が改質された多孔質基材の製造方法及び孔の表面が改質された多孔質基材

【図1C】



(57) **Abstract:** The present invention provides a manufacturing method for a porous base material having modified hole surfaces, the method having few limitations on the material for the porous base material and being suitable for controlling characteristics by introducing a polymer chain to the surfaces of holes of the porous base material while suppressing changes in the structure of the porous base material. The manufacturing method of the present invention includes: forming a base layer having a polymerization initiation group such that the surfaces of the holes of the porous base material are covered; and bringing a monomer group into contact with the base layer such that the polymerization initiation group causes polymerization of the monomer group.

(57) 要約: 本発明は、多孔質基材の材料の制限を受けにくく、多孔質基材自体の構造の変化を抑制しつつ、多孔質基材の孔の表面にポリマー鎖を導入して特性を制御することに適した、孔の表面が改質された多孔質基材の製造方法を提供する。本発明の製造方法は、多孔質基材の孔の表面が被覆されるように、重合開始基を有する下地層を形成することと、下地層にモノマー群を接触させ、重合開始基によりモノマー群を重合させることと、を含む。

【続葉有】

WO 2021/192546 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

孔の表面が改質された多孔質基材の製造方法及び孔の表面が改質された多孔質基材

技術分野

[0001] 本発明は、孔の表面が改質された多孔質基材の製造方法及び孔の表面が改質された多孔質基材に関する。

背景技術

[0002] 多孔質基材は、その機能に応じて、通音膜、通気膜、分離膜、イオン交換膜、隔膜、触媒、液体吸収体、医療材料などの様々な用途に使用されている。多孔質基材の機能は、通常、多孔質基材の材料及び構造によって定まる。

[0003] 多孔質基材の表面にポリマー鎖を導入することによって、多孔質基材の機能を向上できる、又は、多孔質基材に新たな機能を付与できることが知られている。ポリマー鎖の導入は、例えば、多孔質基材の表面上にラジカルを発生させ、当該ラジカルによってモノマー群を重合させることによって行うことができる。ラジカルは、例えば、多孔質基材の表面に対して、紫外線、電子線、ガンマ線などのエネルギー線やプラズマを照射することによって発生させることができる。

[0004] 特許文献1及び2には、エネルギー線やプラズマを利用せずに、多孔質基材の表面にポリマー鎖を導入する方法が開示されている。例えば、特許文献1には、多孔質基材の材料として、炭素－フッ素結合を有する樹脂を用いること、及び、触媒を用いて、当該炭素－フッ素結合を切断して、ラジカルを発生させることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-88676号公報

特許文献2：特開2004-331776号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 多孔質基材の表面に対して、プラズマ又は紫外線を照射した場合、これらが照射された部分のみにラジカルが発生し、多孔質基材の内部にはラジカルがほとんど発生しない。そのため、多孔質基材の内部における孔の表面上にラジカルを発生させるためには、電子線、ガンマ線などの比較的大きいエネルギーを有するエネルギー線が利用される。ただし、高分子化合物を含む多孔質基材に対して、大きいエネルギーを有するエネルギー線を照射した場合、高分子化合物によっては、その主鎖が切断され、多孔質基材の構造の変化によりその機械的強度が大幅に低下する。
- [0007] 特許文献1及び2の方法によれば、エネルギー線を利用せずに、多孔質基材の孔の表面にポリマー鎖を導入することができる。しかし、特許文献1及び2の方法では、利用できる多孔質基材の材料が大幅に制限される。
- [0008] そこで本発明は、多孔質基材の材料の制限を受けにくく、多孔質基材自体の構造の変化を抑制しつつ、多孔質基材の孔の表面にポリマー鎖を導入して特性を制御することに適した、孔の表面が改質された多孔質基材の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、孔の表面が改質された新たな多孔質基材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

- [0009] 本発明は、
多孔質基材の孔の表面が被覆されるように、重合開始基を有する下地層を形成することと、
前記下地層にモノマー群を接触させ、前記重合開始基により前記モノマー群を重合させることと、
を含む、孔の表面が改質された多孔質基材の製造方法を提供する。
- [0010] さらに本発明は、その別の側面から、
多孔質基材と、
前記多孔質基材の孔の表面を被覆する下地層と、

前記下地層に結合しているポリマー鎖と、
を備え、

前記下地層は、リン原子及びケイ素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、孔の表面が改質された多孔質基材を提供する。

[0011] 本発明は、その別の側面から、

多孔質基材と、
前記多孔質基材の孔の表面を被覆する下地層と、
前記下地層に結合しているポリマー鎖と、
を備え、

前記ポリマー鎖は、フッ素含有炭化水素基を有する、孔の表面が改質された多孔質基材を提供する。

[0012] 本発明は、その別の側面から、

ポリテトラフルオロエチレンを含む多孔質基材と、
前記多孔質基材の孔の表面を被覆する下地層と、
前記下地層に結合しているポリマー鎖と、
を備えた、孔の表面が改質された多孔質基材であって、

前記孔の表面が改質された多孔質基材の外表面に、ヘキサンで構成された直径5 mmの液滴を滴下したときに滴下後30秒以内に前記液滴が前記外表面に浸透しない、孔の表面が改質された多孔質基材を提供する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、多孔質基材の材料の制限を受けにくく、多孔質基材自体の構造の変化を抑制しつつ、多孔質基材の孔の表面にポリマー鎖を導入して特性を制御することに適した、孔の表面が改質された多孔質基材の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]本発明の一実施形態にかかる製造方法を説明するための図である。

[図1B]本発明の一実施形態にかかる製造方法を説明するための図である。

[図1C]本発明の一実施形態にかかる製造方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の詳細を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。

[0016] 本実施形態における孔の表面が改質された多孔質基材の製造方法は、多孔質基材の孔の表面が被覆されるように、重合開始基を有する下地層を形成すること（工程１）と、当該下地層にモノマー群を接触させ、重合開始基によりモノマー群を重合させること（工程２）と、を含む。

[0017] まず、工程１について説明する。図１Ａ及び１Ｂに示すとおり、工程１では、多孔質基材１の孔の表面１ａが被覆されるように下地層２を形成する。図１Ａ及び１Ｂは、多孔質基材１の孔の部分拡大断面図である。図１Ａ及び１Ｂでは単純化のために孔の表面１ａの断面を直線により示しているが、表面１ａの形状はこれに限られない。孔の表面１ａは、言い換えると、多孔質基材１の内部の孔に面する表面である。なお、本明細書では、表面１ａと区別するために、多孔質基材１の外形を規定する表面を多孔質基材１の外表面と呼ぶことがある。下地層２は、孔の表面１ａを全体的に被覆していてもよく、孔の表面１ａを部分的に被覆していてもよい。下地層２は、孔の表面１ａだけでなく、多孔質基材１の外表面を被覆していてもよい。

[0018] 本実施形態において、多孔質基材１の材料及び構造は、特に限定されない。多孔質基材１は、有機材料を含んでいてもよく、無機材料を含んでいてもよく、有機材料及び無機材料の両方を含んでいてもよい。多孔質基材１に含まれる有機材料としては、例えば、疎水性樹脂、親水性樹脂などの樹脂が挙げられる。一例として、多孔質基材１は、疎水性樹脂を含んでいてもよい。本明細書において、「疎水性樹脂」とは、含水率が０．１％以下である樹脂を意味し、「親水性樹脂」とは、含水率が０．１％を上回る樹脂を意味する。ここで、「含水率」は、乾燥時の樹脂の重量に対する、含水時の樹脂の重量と乾燥時の樹脂の重量との差の比率を意味する。「乾燥時の樹脂の重量」は、樹脂を６０℃の雰囲気下に２時間以上静置して乾燥させた時点で樹脂を秤量した値である。「含水時の樹脂の重量」は、上記の乾燥時の樹脂を３０

℃に保温した水中に浸漬させた状態を2時間以上維持した後に、この樹脂を秤量した値である。「樹脂を60℃の雰囲気下に2時間以上静置して乾燥させる」操作は、樹脂の重量変化が生じない状態となるまで行う。樹脂を静置する時間は、2時間以上であり、かつ樹脂の重量変化が生じない状態になる限り特に限定されず、2時間であってもよく、3時間であってもよい。「樹脂の重量変化が生じない状態」とは、例えば、樹脂を60℃の雰囲気下に2時間以上の所定の時間（ t 時間）静置して乾燥させた場合の樹脂の重量 W_t と、さらに30分間（ $t + 0.5$ 時間）静置して乾燥させた場合の樹脂の重量 $W_{t+0.5}$ との差が、重量 W_t の $\pm 0.5\%$ の範囲内にあることを意味する。「樹脂を30℃に保温した水中に浸漬させた状態を2時間以上維持する」操作は、上記と同様の判断基準で、樹脂の重量変化が生じない状態となるまで行う。

[0019] 疎水性樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレンーポリテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）などのフッ素樹脂；ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン樹脂；ポリスチレン樹脂；ゴム系樹脂などが挙げられる。多孔質基材1は、好ましくは、疎水性樹脂としてPTFEを含む。

[0020] 親水性樹脂としては、例えば、ポリイミド樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂；ポリエーテルサルホン樹脂；ポリエチレンテレフタレート樹脂；ポリカーボネート樹脂；ナイロンなどのポリアミド樹脂；セルロース樹脂；エポキシ樹脂；ポリ（メタ）アクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル樹脂；ポリビニルアルコール（PVA）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）などのポリビニルアルコール樹脂などが挙げられる。なお、本明細書において、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。

[0021] 無機材料としては、例えば、ガラス、金属、金属酸化物、合金などが挙げられる。

[0022] 多孔質基材1は、フッ素樹脂、特にPTFE、を主成分として含んでいて

もよく、好ましくは実質的にフッ素樹脂からなる。本明細書において、「主成分」とは、多孔質基材 1 に重量比で最も多く含まれた成分を意味する。「実質的に～からなる」は、言及された材料の本質的特徴を変更する他の成分を排除することを意味する。ただし、多孔質基材 1 は、フッ素樹脂の他に不純物を含んでいてもよい。

[0023] 多孔質基材 1 の形状としては、例えば、膜状、粒子状などが挙げられる。膜状の多孔質基材 1 の具体的な形態は、フィルム、織布、不織布などである。多孔質基材 1 が膜状である場合、多孔質基材 1 の厚さは、例えば、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。多孔質基材 1 に含まれる孔の形状は、特に限定されない。孔は、例えば、多孔質基材 1 の外表面に開口している。多孔質基材 1 は、三次元状に連続して形成されている連続孔を有していてもよく、独立孔を有していてもよい。多孔質基材 1 は、多孔質基材 1 を貫通する貫通孔を有していてもよい。一例として、貫通孔は、多孔質基材 1 の厚さ方向に延びていてもよい。

[0024] 多孔質基材 1 の平均孔径は、例えば、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ である。多孔質基材 1 の平均孔径は、ASTM（米国試験材料協会）F 316－86 に準拠した方法によって測定することができる。

[0025] 多孔質基材 1 の気孔率は、例えば、 $10\% \sim 90\%$ である。多孔質基材 1 の気孔率は、多孔質基材 1 の重量 W (g)、体積 V (cm^3) 及び真密度 D (g/cm^3) を下記式に代入することによって算出できる。

$$\text{気孔率}(\%) = \{1 - (W / (V \cdot D))\} \times 100$$

[0026] 多孔質基材 1 において、窒素ガス吸着による BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面積は、特に限定されず、例えば、 $0.01 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ である。

[0027] 下地層 2 は、例えば、次の方法によって形成することができる。まず、多孔質基材 1 の孔の表面 1a が被覆されるように、無機材料を含む無機層を形成する。無機層は、例えば、無機材料として、 Al_2O_3 、 SiO_2 及び TiO_2 からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含む。無機層の厚さは、特に限定

されず、例えば1～200nmである。

[0028] 無機層は、1つの層から構成されていてもよく、複数の層から構成されていてもよい。一例として、無機層は、 SiO_2 を主成分として含む第1層と、第1層の上に配置され、かつ Al_2O_3 を主成分として含む第2層と、を備えていてもよい。

[0029] 無機層は、例えば、物理堆積法又は化学堆積法によって形成することができる。物理堆積法としては、例えばスパッタリング法、詳細には高周波(RF)マグネトロンスパッタリング法、が挙げられる。スパッタリング法は、多孔質基材1の外表面、及び多孔質基材1の外表面付近における孔の表面1a上に無機層を形成することに適している。言い換えると、スパッタリング法は、多孔質基材1の外表面を全体的に被覆するとともに、孔の表面1aを部分的に被覆する無機層を形成することに適している。スパッタリング法は、例えば、市販の真空スパッタ装置を用いて行うことができる。

[0030] 化学堆積法としては、例えば、原子層堆積(ALD: atomic layer deposition)法が挙げられる。ALD法は、多孔質基材1の外表面、及び多孔質基材1の孔の表面1aを全体的に被覆する無機層を形成することに適している。

[0031] ALD法では、多孔質基材1を収容した容器内に、原料ガス(無機材料の前駆体ガス)と酸化ガスとを交互に導入する。これにより、多孔質基材1の孔の表面1a上で原料ガスが酸化され、無機材料が堆積する。無機材料が堆積することによって、無機層が形成される。原料ガスは、無機層の組成に応じて適宜選択することができる。例えば、無機層が Al_2O_3 を含む場合、原料ガスとして、気体の有機アルミニウム化合物を用いることができる。有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムが挙げられる。無機層が SiO_2 を含む場合、原料ガスとして、気体の有機ケイ素化合物を用いることができる。有機ケイ素化合物としては、例えば、ビスジエチルアミノシランが挙げられる。酸化ガスとしては、例えば、水蒸気が挙げられる。多孔質基材1を収容した容器内には、原

料ガス及び酸化ガス以外に、窒素ガスなどの不活性ガスが導入されてもよい。

[0032] ALD法では、多孔質基材1が加熱されていてもよい。この場合、多孔質基材1の温度は、例えば、30℃～300℃である。

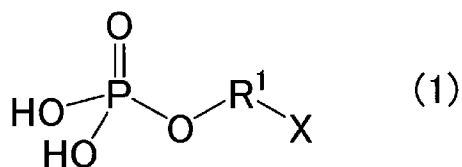
[0033] ALD法は、詳細には、多孔質基材1を収容した容器内に原料ガスを導入する工程iと、容器内から原料ガスを排出する工程iiと、容器内に酸化ガスを導入する工程iiiと、容器内から酸化ガスを排出する工程ivと、を含む。工程ii及びivでは、容器内からガスを排出してから、不活性ガスを容器内に導入してもよい。ALD法では、工程i～ivのサイクルが、例えば1～1000回繰り返される。工程i～ivのサイクル数によって無機層の厚さを調節することができる。

[0034] 次に、無機層に重合開始基を導入することによって、下地層2を形成することができる。重合開始基は、特に限定されないが、リビングラジカル重合を開始できるものであることが好ましい。重合開始基としては、例えば、ハロゲン基、アゾ基及びニトロキシド基が挙げられる。ハロゲン基は、例えば、F、Cl、Br又はIであり、好ましくはBrである。

[0035] 無機層に重合開始基を導入する方法は、特に限定されない。例えば、重合開始基を含むリン化合物P1及び重合開始基を含むケイ素化合物S1からなる群より選ばれる少なくとも1つと、無機層の表面に存在するヒドロキシル基とを反応させることによって、無機層に重合開始基を導入することができる。

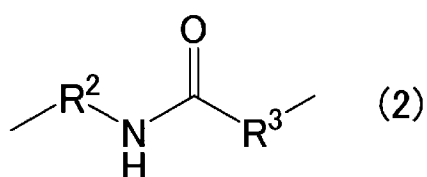
[0036] リン化合物P1は、例えば、リン酸基又はホスホン酸基を含む。リン酸基を含むリン化合物P1は、例えば、下記式(1)で表される。

[化1]



[0037] 式(1)において、 R^1 は、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。 R^1 において、炭化水素基の炭素数は、特に限定されず、例えば1～15であり、好ましくは3～10である。炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。炭化水素基の置換基は、窒素原子、酸素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。炭化水素基の置換基としては、例えば、アミド基などが挙げられる。 R^1 は、下記式(2)で表される2価の基であってもよい。

[化2]

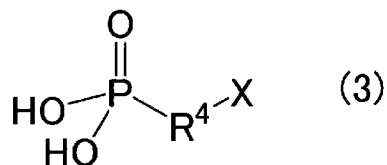


[0038] 式(2)において、 R^2 は、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。 R^2 において、炭化水素基の炭素数は、特に限定されず、例えば1～8であり、好ましくは1～4である。炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。 R^2 の具体例は、メチレン基、エチレン基などである。 R^3 は、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。 R^3 の炭化水素基としては、例えば、 R^2 について上述したものが挙げられる。 R^3 の具体例は、プロパン-2, 2-ジイル基などである。

[0039] 式(1)において、 X は、重合開始基である。重合開始基としては、上述したものが挙げられる。リン酸基を含むリン化合物P1の具体例は、(2-ブロモ-2-メチル-プロピオニルアミノ)エチルリン酸モノエステルである。

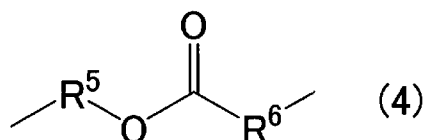
[0040] ホスホン酸基を含むリン化合物P1は、例えば、下記式(3)で表される。

[化3]



[0041] 式(3)において、 R^4 は、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。 R^4 において、炭化水素基の炭素数は、特に限定されず、例えば1～15であり、好ましくは3～10である。炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。炭化水素基の置換基は、窒素原子、酸素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。炭化水素基の置換基としては、例えば、エステル基などが挙げられる。 R^4 は、下記式(4)で表される2価の基であってもよい。

[化4]

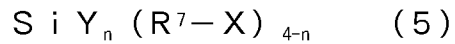


[0042] 式(4)において、 R^5 は、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。 R^5 において、炭化水素基の炭素数は、特に限定されず、例えば1～8であり、好ましくは1～4である。炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。 R^5 の具体例は、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基などである。 R^6 は、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基である。 R^6 の炭化水素基としては、例えば、 R^5 について上述したものが挙げられる。 R^6 の具体例は、プロパン-2,2-ジイル基などである。

[0043] 式(3)において、 X は、重合開始基である。重合開始基としては、上述したものが挙げられる。式(3)で表されるリン化合物P1は、炭素-リン結合を含んでいる。ホスホン酸基を含むリン化合物P1の具体例は、(3-((2-ブロモ-2-メチルプロパノイル)オキシ)プロピル)ホスホン酸

である。

[0044] ケイ素化合物 S 1 は、例えば、加水分解性基及び炭化水素基を含み、好ましくは下記式 (5) で表される。ケイ素化合物 S 1 は、例えば、公知のシランカップリング剤に重合開始基を導入したものである。



[0045] 式 (5) において、Y は、それぞれ独立して、加水分解性基である。加水分解性基としては、クロロ基、アルコキシ基などが挙げられる。アルコキシ基の炭素数は、特に限定されず、例えば 1～3 である。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。

[0046] 式 (5) において、R⁷ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基である。R⁷ において、炭化水素基の炭素数は、特に限定されず、例えば 1～15 であり、好ましくは 3～10 である。炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。炭化水素基の置換基は、窒素原子、酸素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。炭化水素基の置換基としては、例えば、エステル基などが挙げられる。R⁷ は、上述した式 (4) で表される 2 価の基であってもよい。

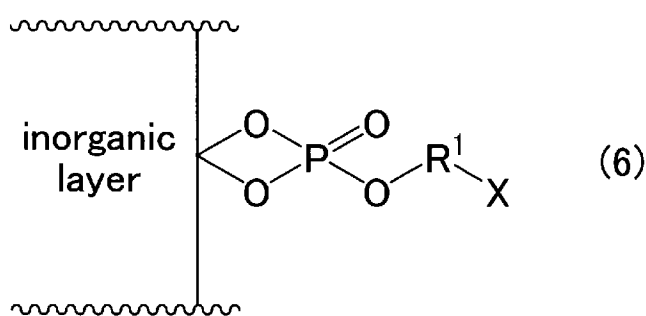
[0047] 式 (5) において、X は、それぞれ独立して、重合開始基である。重合開始基としては、上述したものが挙げられる。n は、1～3 の整数であり、好ましくは 3 である。式 (5) で表されるケイ素化合物 S 1 は、炭素-ケイ素結合を含んでいる。ケイ素化合物 S 1 の具体例としては、2-ブロモ-2-メチルプロパン酸 3- (トリクロロシリル) プロピル、2-ブロモ-2-メチルプロパン酸 3- (トリメトキシシリル) プロピル、2-ブロモ-2-メチルプロパン酸 3- (トリエトキシシリル) プロピルなどが挙げられる。

[0048] リン化合物 P 1 及びケイ素化合物 S 1 からなる群より選ばれる少なくとも 1 つと、無機層の表面に存在するヒドロキシル基との反応は、例えば、次の方法によって行うことができる。まず、リン化合物 P 1 及びケイ素化合物 S 1 からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含む溶液を調製する。この溶液中に多孔質基材 1 を浸漬させる。これにより、多孔質基材 1 の孔の内部に溶

液が浸入し、リン化合物P 1又はケイ素化合物S 1が無機層と接触する。リン化合物P 1又はケイ素化合物S 1が無機層と接触することによって、リン化合物P 1又はケイ素化合物S 1と、無機層の表面に存在するヒドロキシル基との反応が進行する。

[0049] 式(1)で表されるリン化合物P 1と、無機層の表面に存在するヒドロキシル基とを反応させた場合、重合開始基が導入された無機層の表面は、例えば、下記式(6)で表される。式(6)において、R¹及びXは、式(1)について上述したものと同一である。

[化5]



[0050] なお、無機層に重合開始基を導入する方法は、上記の方法に限定されない。例えば、次の方法によって、無機層に重合開始基を導入してもよい。まず、1級アミノ基などの官能基Fを有するリン化合物P 2及び官能基Fを有するケイ素化合物S 2からなる群より選ばれる少なくとも1つを無機層の表面に存在するヒドロキシル基と反応させる。これにより、無機層の表面に官能基Fを導入する。リン化合物P 2の具体例は、O-ホスホリルエタノールアミンである。次に、官能基Fと反応可能な基と、重合開始基とを含む化合物Cを無機層の表面に接触させる。これにより、化合物Cと、無機層の表面に存在する官能基Fとを反応させる。これにより、無機層に重合開始基を導入することができる。化合物Cにおいて、官能基Fと反応可能な基は、特に限定されない。一例として、官能基Fが1級アミノ基である場合、この官能基Fと反応可能な基としては、臭化アシル基などのハロゲン化アシル基が挙げられる。化合物Cの具体例は、2-ブロモイソブチルブロミドである。

[0051] 本実施形態の下地層 2 の作製方法によれば、多孔質基材 1 の表面に対する重合開始基の密度を高く調節できる傾向がある。重合開始基は、例えば、多孔質基材 1 の表面 1 nm^2 当たり 0.1 個以上存在し、好ましくは 0.5 個以上存在し、より好ましくは 1.0 個以上存在し、さらに好ましくは 1.5 個以上存在する。多孔質基材 1 の表面 1 nm^2 当たりの重合開始基の個数の上限値は、特に限定されず、例えば 5 個である。多孔質基材 1 の表面 1 nm^2 当たりの重合開始基の個数は、下地層 2 が形成された多孔質基材 1 の窒素ガス吸着による BET 比表面積、及び、下地層 2 に含まれる重合開始基の個数から算出することができる。下地層 2 に含まれる重合開始基の個数は、下地層 2 の元素分析によって測定することができる。例えば、重合開始基が Br である場合、次の方法によって下地層 2 に含まれる重合開始基の個数を特定することができる。まず、下地層 2 が形成された多孔質基材 1 をセラミックボードに配置する。次に、自動試料燃焼装置を用いて、この多孔質基材 1 を燃焼させる。このとき、発生したガスを吸収液に捕集する。必要に応じて、この吸収液に水を加えて、濃度調整を行う。吸収液について、イオンクロマトグラフ (IC) による定量分析を行う。これにより、下地層 2 に含まれる重合開始基 (Br) の個数を特定することができる。

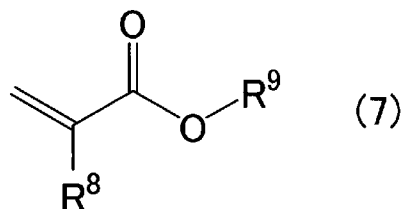
[0052] 次に、工程 2 について説明する。工程 2 では、下地層 2 にモノマー群を接触させ、下地層 2 に含まれる重合開始基によりモノマー群を重合させる。これにより、図 1 C に示すとおり、下地層 2 にポリマー鎖 3 が導入される。言い換えると、多孔質基材 1 の孔の表面 1 a にポリマー鎖 3 が導入される。ポリマー鎖 3 は、詳細には、下地層 2 の表面 2 a に結合しており、下地層 2 の厚さ方向に延びている。なお、下地層 2 が多孔質基材 1 の外表面も被覆している場合、ポリマー鎖 3 は、多孔質基材 1 の外表面にも導入される。

[0053] モノマー群は、例えば、ラジカル重合性モノマーを含む。ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、スチレン誘導体、オレフィン、ハロゲン化オレフィン、ビニルエステル、ビニルアルコール及びニトリルが挙げられる。

。

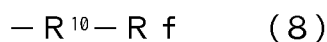
[0054] (メタ) アクリル酸エステルは、例えば、下記式 (7) で表される。

[化6]



[0055] 式 (7) において、 R^8 は、水素原子又はメチル基である。 R^9 は、置換基を有していてもよい炭化水素基である。 R^9 において、炭化水素基の炭素数は、特に限定されず、例えば 1～20 であり、好ましくは 1～15 である。炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。炭化水素基の置換基は、窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。炭化水素基の置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、アルコキシ基、ハロゲン基などが挙げられる。

[0056] R^9 は、フッ素含有炭化水素基であってもよい。フッ素含有炭化水素基は、分岐鎖状であってもよいが、直鎖状であることが好ましい。フッ素含有炭化水素基は、例えば、下記式 (8) により表されてもよい。



[0057] 式 (8) において、 R^{10} は、炭素数 1～8 のアルキレン基であり、好ましくはエチレン基である。 R^f は、炭素数 1～12 のパーフルオロアルキル基である。 R^f において、パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは 4～10 であり、より好ましくは 6～8 である。

[0058] 式 (7) の R^9 の具体例としては、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロ-n-デシル基、1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチル基、メチル基、エチル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル基、ポリエチレングリコール基、ジメチルアミノエチル基などが挙げられる。

- [0059] (メタ) アクリルアミドとしては、例えば、(メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。
- [0060] スチレン誘導体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルベンジルクロライド、ブトキシスチレン、ビニルアニリン、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニル安息香酸、ビニルピリジン、ジメチルアミノメチルスチレン、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。
- [0061] オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ブテン、イソプレンなどが挙げられる。ハロゲン化オレフィンとしては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレンなどが挙げられる。
- [0062] ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどが挙げられる。ビニルアルコールとしては、例えば、上述したビニルエステルのけん化物などが挙げられる。
- [0063] ニトリルとしては、例えば、(メタ) アクリロニトリルなどが挙げられる。
- [0064] モノマー群は、上述したモノマーを1種又は2種以上含んでもよい。モノマー群は、例えば、ラジカル重合性モノマーを主成分として含み、好ましくは、実質的にラジカル重合性モノマーからなる。
- [0065] 重合開始基によるモノマー群の重合は、例えば、ラジカル重合であり、好ましくはリビングラジカル重合である。リビングラジカル重合としては、原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆的付加開裂連鎖移動重合(RAFT)、ニトロキシド介在ラジカル重合(NMP)などが挙げられ、好ましくはATRPである。ATRPを行う場合、重合開始基は、ハロゲン基であることが好ましい。RAFTを行う場合、重合開始基は、アゾ基であることが好

ましい。NMPを行う場合、重合開始基は、ニトロキシド基であることが好ましい。

[0066] 重合開始基によるモノマー群の重合は、例えば、次の方法によって行うことができる。まず、モノマー群を含む溶液Aを調製する。ATRPによってモノマー群を重合する場合、溶液Aは、触媒として遷移金属錯体を含んでいてもよい。

[0067] 遷移金属錯体は、遷移金属及び配位子を含む。遷移金属としては、例えば、周期表第7族～第11族の金属が挙げられ、好ましくはルテニウム、銅、鉄、ニッケル、ロジウム、パラジウム、レニウムなどであり、特に好ましくは銅である。配位子としては、例えば、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエレントリアミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、塩素、臭素、ヨウ素、インデン、フルオレン、2, 2'-ビピリジン、4, 4'-ジヘプチル-2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、スパルテインなどが挙げられる。遷移金属錯体は、配位子と遷移金属を含む化合物とを個別に溶液Aに添加することによって、溶液A中で調製することができる。

[0068] 溶液Aは、重合開始剤をさらに含んでいてもよい。重合開始剤は、上述した重合開始基を有する化合物であってもよく、好ましくは上述のリン化合物P1である。重合開始剤は、2-ブロモ-N-ヘキシル-2-メチルプロパンアミドであってもよい。溶液Aが重合開始剤を含む場合、重合開始剤によってもモノマー群の重合が進行する。重合開始剤からモノマー群が成長することによって得られたポリマーの分子量（数平均分子量及び重量平均分子量）及び分子量分布は、ポリマー鎖3と同程度である。そのため、重合開始剤から得られたポリマーについて分子量及び分子量分布を測定し、得られた値をポリマー鎖3の分子量及び分子量分布とみなしてもよい。

[0069] 溶液Aは、溶媒をさらに含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。溶媒は、モノマー群の組成、重合条件などに応じて適宜選択することができ、例

例えば、水；イソプロパノール、1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールなどのアルコール；アニソールなどのエーテル；アセトンなどのケトンが挙げられる。溶媒の重量とモノマー群の重量との合計値に対するモノマー群の重量の比率は、特に限定されず、例えば10wt%～100wt%である。

[0070] 次に、溶液A中に多孔質基材1を浸漬させる。これにより、多孔質基材1の孔の内部に溶液Aが浸入し、溶液Aに含まれるモノマー群が下地層2と接触する。このとき、溶液A中に多孔質基材1を浸漬させた状態で凍結脱気を行ってもよい。次に、溶液Aを加熱することによって、下地層2に含まれる重合開始基によりモノマー群を重合させることができる。溶液Aの加熱温度は、溶液Aの組成に応じて適宜調節でき、例えば30℃～120℃である。溶液Aの加熱時間は、特に限定されず、例えば0.5～48時間である。モノマー群の重合は、窒素ガスなどの不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。

[0071] 本実施形態の製造方法では、多孔質基材1の表面に対するポリマー鎖3の密度を高く調節できる傾向がある。ポリマー鎖3は、例えば、多孔質基材1の表面1nm²当たり0.1本以上存在し、好ましくは0.5本以上存在する。多孔質基材1の表面1nm²当たりのポリマー鎖3の本数の上限値は、特に限定されず、例えば1本である。

[0072] 多孔質基材1の表面1nm²当たりのポリマー鎖3の本数は、例えば、次の方法によって特定できる。まず、モノマー群の重合時において、重合時間ごとの多孔質基材1の単位重量当たりのポリマー鎖の重量（グラフト量（g/g））を特定する。モノマー群が単一種類のモノマーから構成されており、かつ当該モノマーがカルボニル基などの官能基を含む場合、グラフト量は、例えば、赤外分光分析（IR）によって特定することができる。グラフト量は、例えば、原料の多孔質基材1と、ポリマー鎖と同じ組成を有するポリマーとの混合物を用いて予め作成された検量線を利用することによって特定できる。

[0073] 次に、グラフト量とポリマー鎖の重量との関係をグラフにプロットし、これらの関係式（例えば、 $y = ax$ ）を算出する。この関係式から、ポリマー鎖について、モノマーが1分子余分に重合した場合のグラフト量の増加量を算出する。この増加量からモノマーのモル質量を除した値に、アボガドロ定数（ 6.02×10^{23} ）を乗じることによって、多孔質基材1の単位重量（1 g）当たりのポリマー鎖3の本数を算出することができる。算出された値から多孔質基材1の比表面積（ nm^2/g ）を除することによって、多孔質基材1の表面1 nm^2 当たりのポリマー鎖3の本数を特定することができる。

[0074] すなわち、本発明は、その別の側面から、

多孔質基材1と、

多孔質基材1の孔の表面1 aを被覆する下地層2と、

下地層2に結合しているポリマー鎖3と、

を備え、

ポリマー鎖3は、多孔質基材1の表面1 nm^2 当たり0.1本以上存在する、孔の表面1 aが改質された多孔質基材1を提供する。

[0075] 多孔質基材1の表面に対するポリマー鎖3の密度が高い場合、透過型電子顕微鏡などによって、複数のポリマー鎖3を層として観察することができる。この層の厚さは、特に限定されず、例えば10 nm～10 mmであり、1 mm以下であってもよく、100 nm以下であってもよく、50 nm以下であってもよい。

[0076] リビングラジカル重合によってモノマー群を重合した場合、ポリマー鎖3の分子量を容易に制御できる。例えば、複数のポリマー鎖3における分子量のばらつきを抑制することができる。複数のポリマー鎖3における分子量分布（数平均分子量に対する重量平均分子量の比）は、特に限定されず、例えば1.5以下である。ポリマー鎖3の1本当たりの分子量は、特に限定されず、例えば、500～500,000である。

[0077] モノマー群がフッ素含有炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルを含む場合、得られたポリマー鎖3は、フッ素含有炭化水素基を有する。フ

ッ素含有炭化水素基を有するポリマー鎖 3 によって、多孔質基材 1 の孔の表面 1 a が被覆されている場合、多孔質基材 1 の撥油性が大きく向上する傾向がある。本実施形態の製造方法によれば、多孔質基材 1 の表面に対するポリマー鎖 3 の密度を高く調整できる。ポリマー鎖 3 の密度が高い場合、複数のポリマー鎖 3 のほとんどが下地層 2 の厚さ方向に延び、その方向が揃う。このとき、ポリマー鎖 3 に含まれるフッ素含有炭化水素基が孔の表面 1 a の上に緻密に存在する。フッ素含有炭化水素基が孔の表面 1 a の上に緻密に存在する形態は、多孔質基材 1 の撥油性の向上に特に適している。

[0078] すなわち、本発明は、その別の側面から、

多孔質基材 1 と、

多孔質基材 1 の孔の表面 1 a を被覆する下地層 2 と、

下地層 2 に結合しているポリマー鎖 3 と、

を備え、

ポリマー鎖 3 は、フッ素含有炭化水素基を有する、孔の表面 1 a が改質された多孔質基材 1 を提供する。

[0079] ポリマー鎖 3 がフッ素含有炭化水素基を有し、かつ、多孔質基材 1 が疎水性樹脂、特に P T F E、を含む場合、多孔質基材 1 は、特に優れた撥油性を示す傾向がある。例えば、孔の表面 1 a が改質された多孔質基材 1 は、その外表面にヘキサンで構成された直径 5 m m の液滴を滴下したときに滴下後 3 0 秒以内に液滴が外表面に浸透しない程度の撥油性を有している。

[0080] すなわち、本発明は、その別の側面から、

ポリテトラフルオロエチレンを含む多孔質基材 1 と、

多孔質基材 1 の孔の表面 1 a を被覆する下地層 2 と、

下地層 2 に結合しているポリマー鎖 3 と、

を備えた、孔の表面 1 a が改質された多孔質基材 1 であって、

孔の表面 1 a が改質された多孔質基材 1 の外表面に、ヘキサンで構成された直径 5 m m の液滴を滴下したときに滴下後 3 0 秒以内に液滴が外表面に浸透しない、孔の表面 1 a が改質された多孔質基材 1 を提供する。

- [0081] 一般的に、疎水性樹脂、特にP T F E、を含む多孔質基材の表面にポリマー鎖を導入することは難しい。しかし、本実施形態の製造方法によれば、多孔質基材1がP T F Eを含む場合であっても、多孔質基材1の孔の表面1 aにポリマー鎖3を容易に導入することができる。
- [0082] 本実施形態の製造方法において、リン化合物P 1又はケイ素化合物S 1を用いて、無機層に重合開始基を導入した場合、得られた下地層2には、リン化合物P 1に由来するリン原子又はケイ素化合物S 1に由来するケイ素原子が含まれる。ケイ素化合物S 1が、上記の式(5)で表される場合、下地層2は、炭素-ケイ素結合を含む。
- [0083] すなわち、本発明は、その別の側面から、
多孔質基材1と、
多孔質基材1の孔の表面1 aを被覆する下地層2と、
下地層2に結合しているポリマー鎖3と、
を備え、
下地層2は、リン原子及びケイ素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、孔の表面1 aが改質された多孔質基材1を提供する。
- [0084] 多孔質基材1では、下地層2やポリマー鎖3が孔の表面1 aに導入されることによって、その通気性が低下する傾向がある。多孔質基材1の通気性の低下の程度は、例えば、下地層2の厚さやポリマー鎖3の分子量などによって適宜調節することができる。多孔質基材1自体のガーレー数G 1(秒/100 mL)に対する、孔の表面1 aが改質された多孔質基材1のガーレー数G 2(秒/100 mL)の比(G 2/G 1)は、特に限定されず、例えば10未満であり、好ましくは5未満であり、より好ましくは2未満であり、さらに好ましくは1.5未満である。なお、本明細書において、「ガーレー数」は、日本工業規格(J I S) L 1 0 9 6 (2 0 1 0)に規定されている通気性測定法のB法(ガーレー形法)によって与えられる値を意味する。
- [0085] 本実施形態の製造方法によれば、下地層2を予め形成することによって、大きいエネルギーを有するエネルギー線を用いることなく、多孔質基材1の

孔の表面 1 a にポリマー鎖 3 を導入することができる。本実施形態の製造方法では、下地層 2 を用いるため、多孔質基材 1 の材料がほとんど制限されない。さらに、下地層 2 によれば、多孔質基材 1 の孔の表面 1 a の大部分がモノマー群に直接接触することが抑制されるため、モノマー群に含まれるモノマーの一部が多孔質基材 1 に浸透し、多孔質基材 1 を膨潤させることを抑制できる。これにより、多孔質基材 1 の構造の変化を抑制できる。以上のとおり、本実施形態の製造方法は、多孔質基材 1 自体の構造の変化を抑制しつつ、多孔質基材 1 の孔の表面 1 a にポリマー鎖 3 を導入して特性を制御することに適している。

[0086] なお、従来の方法によってポリマー鎖を導入するためには、多孔質基材をモノマー群に直接接触させる必要がある。多孔質基材の孔の表面の大部分がモノマー群に直接接触していると、モノマー群に含まれるモノマーの一部が多孔質基材に浸透し、多孔質基材が膨潤する傾向がある。この場合、多孔質基材について、機械的強度、化学耐久性などの特性が低下する。モノマーの浸透による多孔質基材の特性の低下は、多孔質基材の孔径が小さい（例えば孔径がナノメートルオーダーである）場合に特に顕著である。モノマーの浸透によって、多孔質基材の構造、例えば孔の形状、が変化することもある。多孔質基材に浸透したモノマーが重合すると、多孔質基材の表面にポリマー鎖が十分に導入されない可能性もある。本実施形態の製造方法では、下地層 2 を用いるため、これらの問題が生じにくい。

[0087] 上述のとおり、本実施形態の製造方法によれば、フッ素含有炭化水素基を含むポリマー鎖 3 を多孔質基材 1 の孔の表面 1 a に導入することによって、多孔質基材 1 に優れた撥油性を付与できる傾向がある。ただし、本実施形態の製造方法によって多孔質基材 1 に付与できる特性は、撥油性に限定されない。本実施形態の製造方法によれば、導入されるポリマー鎖 3 に応じて、様々な特性を多孔質基材 1 に付与することができる。

実施例

[0088] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、以下に

示す実施例に限定されない。

[0089] [リン化合物の合成]

まず、 α -ホスホリルエタノールアミン 2 g を 4 mol/L の NaOH 水溶液 4.5 mL に加え、室温で 10 分間攪拌した。次に、得られた溶液を氷冷しながら、この溶液に、2-ブロモイソブチルブロミド 2 mL を含むトルエン溶液 4.5 mL を加えた。この溶液を 30 分間攪拌し、さらに室温まで昇温して 2 時間攪拌を続けた。次に、攪拌を止め、得られた溶液について、遠心分離 (5000 rpm) を 20 分行うことによって、有機相と水相とを分離させた。得られた水相について、2 mol/L の HCl 水溶液を加えてから、酢酸エチルを用いて抽出処理を行った。抽出液について、減圧下で溶媒を留去し、さらに真空乾燥を行うことによって、オレンジ色のオイル状物質のリン化合物を得た。このリン化合物は、(2-ブロモ-2-メチルプロピオニルアミノ)エチルリン酸モノエステルであった。本明細書では、このリン化合物を PA-ATRP と呼ぶことがある。

[0090] (製造例 1)

まず、多孔質基材として、PTFE 多孔質膜 A (平均孔径 3.0 μ m、気孔率 85%、厚さ 70 μ m) を準備した。次に、ALD 法によって、多孔質基材の孔の表面が被覆されるように、 Al_2O_3 で構成された無機層を形成した。

[0091] 無機層の形成は、ALD 装置 (Picosun 社製の R200) を用いて、次の方法によって行った。まず、多孔質基材を ALD 装置内の反応容器にセットし、ドライポンプにて反応容器内を真空排気した。次に、多孔質基材及び反応容器を 200°C に加熱した。さらに、反応容器内の圧力が 0.5 hPa になるように窒素ガスを反応容器内に導入した。次に、原料ガス (Al_2O_3 の前駆体) を窒素ガス 150 sccm とともに反応容器内に 0.1 sec 導入した (工程 i)。原料ガスとしては、気体のトリメチルアルミニウム (日本エア・リキード社製の TMA) を用いた。次に、反応容器内について、真空排気を行い、さらに窒素ガスによるパージを 2.0 sec 行った (工程 ii)。

）。次に、酸化ガスを窒素ガス100 s c c mとともに反応容器内に0. 1 s e c導入した（工程iii）。酸化ガスとしては、超純水を気化させることによって生じた水蒸気を用いた。次に、反応容器内について、真空排気を行い、さらに窒素ガスによるパージを2. 0 s e c行った（工程iv）。工程i～ivのサイクルを400回繰り返すことによって、無機層を形成した。なお、A L D装置内の反応容器内には、あらかじめ、シリコンウェハの小片をセットした。そのため、上記の操作によって、この小片の表面上にも無機層が形成された。小片の表面上に形成された無機層の厚さを触針式膜厚計で測定した。得られた測定値を多孔質基材の孔の表面上に形成された無機層の厚さとみなした。無機層の厚さは、42. 3 n mであった。

[0092] 次に、P A - A T R Pを10 m m o l / Lの濃度で含むエタノール溶液を調製した。次に、室温（23℃）下で、このエタノール溶液にA L D処理後の多孔質基材を24時間浸漬させた。これにより、P A - A T R Pと、無機層の表面に存在するヒドロキシル基との反応が進行し、無機層に重合開始基が導入された。次に、多孔質基材をエタノールで3回洗浄し、さらにイオン交換水で3回洗浄した。この多孔質基材を室温下で真空乾燥させることによって、孔の表面上に下地層が形成された製造例1の多孔質基材を得た。

[0093] 下地層が形成された多孔質基材について、比表面積を窒素ガス吸着によるB E T吸着法により測定した。さらに、次の方法によって、下地層に含まれるB rの個数を特定した。まず、下地層が形成された多孔質基材をセラミックボードに配置し、秤量した。次に、自動試料燃焼装置を用いて、この多孔質基材を燃焼させた。このとき、発生したガスを吸収液10 m Lに捕集した。この吸収液に超純水を加えて15 m Lに調製し、イオンクロマトグラフ（I C）による定量分析を行った。これにより、下地層に含まれる重合開始基（B r）の個数を特定した。得られた結果に基づいて、多孔質基材の表面に対する重合開始基（B r）の密度を算出した。重合開始基の密度は、多孔質基材の表面1 n m²当たり2. 4個であった。

[0094] （製造例2～8）

多孔質基材の種類、及び、無機層を形成するときの工程 i ~ iv のサイクル数を表 1 に記載したものに変更したこと、並びに、無機層を形成するときの多孔質基材及び反応容器の加熱温度を 100℃に変更したことを除き、製造例 1 と同じ方法によって、製造例 2 ~ 8 の多孔質基材を得た。なお、PTFE 多孔質膜 B は、平均孔径が 0.1 μm であり、気孔率が 81% であり、厚さが 70 μm であった。

[0095] [表1]

製造例	多孔質基材の種類	無機層の形成法	工程 i ~ iv のサイクル数 (回)	無機層の厚さ (nm) (*1)
1	PTFE 多孔質膜 A	ALD	400	42.3
2	PTFE 多孔質膜 B	ALD	100	9.0
3	PTFE 多孔質膜 B	ALD	200	17.9
4	PTFE 多孔質膜 B	ALD	300	26.9
5	PTFE 多孔質膜 B	ALD	400	35.8
6	PTFE 多孔質膜 B	ALD	600	53.8
7	PTFE 多孔質膜 B	ALD	800	71.7
8	PTFE 多孔質膜 B	ALD	1000	89.6

(*1) シリコンウェハの小片の表面上に形成された無機層の厚さ

[0096] (製造例 9)

まず、多孔質基材として、PTFE 多孔質膜 B (平均孔径 0.1 μm 、気孔率 81%、厚さ 70 μm) を準備した。次に、スパッタリング法によって、多孔質基材の外表面付近の孔の表面が被覆されるように、 Al_2O_3 で構成された無機層を形成した。

[0097] 無機層の形成は、真空スパッタ装置 (アルバック社製、SH350) を用いて、次の方法によって行った。まず、多孔質基材を真空スパッタ装置にセットし、到達真空度が $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ となるように装置内を真空排気した。次に、Ar 及び O_2 を $\text{Ar} : \text{O}_2 = 87 : 13$ の流量比で装置内に導入することによって、装置内を 0.3 Pa の真空雰囲気調整した。次に、真空雰囲気下で、アルミニウムをターゲットとして用いた RF マグネトロンスパッタリング法 (RF 電力 0.25 kW) を行うことにより、 Al_2O_3 で構成された無機層を形成した。なお、真空スパッタ装置内には、あらかじめ、シリコンウェ

ハの小片をセットした。そのため、上記の操作によって、この小片の表面上にも無機層が形成された。小片の表面上に形成された無機層の厚さを触針式膜厚計で測定した。得られた測定値を多孔質基材の孔の表面上に形成された無機層の厚さとみなした。無機層の厚さは、 14.1 nm であった。

[0098] 次に、 PA-ATRP を 10 mmol/L の濃度で含むエタノール溶液を調製した。次に、室温(23°C)下で、このエタノール溶液に、スパッタリング処理された多孔質基材を24時間浸漬させた。これにより、 PA-ATRP と、無機層の表面に存在するヒドロキシル基との反応が進行し、無機層に重合開始基が導入された。次に、多孔質基材をエタノールで3回洗浄し、さらにイオン交換水で3回洗浄した。この多孔質基材を室温下で真空乾燥させることによって、孔の表面上に下地層が形成された製造例9の多孔質基材を得た。

[0099] (製造例10及び11)

無機層の厚さが表2に示す値になるように、多孔質基材にスパッタリング処理を行ったことを除き、製造例9と同じ方法によって製造例10及び11の多孔質基材を得た。

[0100] (製造例12)

まず、多孔質基材として、 PTFE 多孔質膜B(平均孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率 81% 、厚さ $70\text{ }\mu\text{m}$)を準備した。次に、スパッタリング法によって、多孔質基材の外表面付近の孔の表面が被覆されるように、 SiO_2 で構成された無機層を形成した。

[0101] 無機層の形成は、真空スパッタ装置(アルバック社製、SH350)を用いて、次の方法によって行った。まず、多孔質基材を真空スパッタ装置にセットし、到達真空度が $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ となるように装置内を真空排気した。次に、 Ar 及び O_2 を $\text{Ar}:\text{O}_2=80:20$ の流量比で装置内に導入することによって、装置内を 0.3 Pa の真空雰囲気調整した。次に、真空雰囲気下で、シリコンをターゲットとして用いたRFマグネトロンスパッタリング法(RF電力 0.25 kW)を行うことにより、 SiO_2 で構成された無機層を

形成した。なお、真空スパッタ装置内には、あらかじめ、シリコンウェハの小片をセットした。そのため、上記の操作によって、この小片の表面上にも無機層が形成された。小片の表面上に形成された無機層の厚さを触針式膜厚計で測定した。得られた測定値を多孔質基材の孔の表面上に形成された無機層の厚さとみなした。無機層の厚さは、 21 nm であった。

[0102] 次に、シランカップリング剤型ATR-FTIR開始剤（東京化成工業社製の2-ブロモ-2-メチルプロパン酸3-（トリエトキシシリル）プロピル）を 10 mmol/L の濃度で含むエタノール溶液を調製した。次に、室温（ 23°C ）下で、このエタノール溶液に、スパッタリング処理された多孔質基材を24時間浸漬させた。これにより、シランカップリング剤型ATR-FTIR開始剤と、無機層の表面に存在するヒドロキシル基との反応が進行し、無機層に重合開始基が導入された。次に、多孔質基材をエタノールで3回洗浄し、さらにイオン交換水で3回洗浄した。この多孔質基材を室温下で真空乾燥させることによって、孔の表面上に下地層が形成された製造例12の多孔質基材を得た。

[0103] （製造例13）

まず、多孔質基材として、PTFE多孔質膜B（平均孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率 81% 、厚さ $70\text{ }\mu\text{m}$ ）を準備した。次に、スパッタリング法によって、多孔質基材の外表面付近の孔の表面が被覆されるように無機層を形成した。製造例13において、無機層は、 SiO_2 からなる第1層、及び Al_2O_3 からなる第2層から構成されていた。

[0104] 無機層の形成は、真空スパッタ装置（アルバック社製、SH350）を用いて、次の方法によって行った。まず、多孔質基材を真空スパッタ装置にセットし、到達真空度が $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ となるように装置内を真空排気した。次に、Ar及び O_2 を $\text{Ar} : \text{O}_2 = 80 : 20$ の流量比で装置内に導入することによって、装置内を 0.3 Pa の真空雰囲気調整した。次に、真空雰囲気下で、シリコンをターゲットとして用いたRFマグネトロンスパッタリング法（RF電力 0.25 kW ）を行うことにより、 SiO_2 からなる第1層を形成

した。なお、真空スパッタ装置内には、あらかじめ、シリコンウェハの小片をセットした。そのため、上記の操作によって、この小片の表面上にも第1層が形成された。小片の表面上に形成された第1層の厚さを触針式膜厚計で測定した。得られた測定値を多孔質基材の孔の表面上に形成された第1層の厚さとみなした。第1層の厚さは、 21.0 nm であった。

[0105] 次に、第1層が形成された多孔質基材を真空スパッタ装置にセットし、到達真空度が $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ となるように装置内を真空排気した。次に、 Ar 及び O_2 を $\text{Ar} : \text{O}_2 = 87 : 13$ の流量比で装置内に導入することによって、装置内を 0.3 Pa の真空雰囲気調整した。次に、真空雰囲気下で、アルミニウムをターゲットとして用いたRFマグネトロンスパッタリング法(RF電力 0.25 kW)を行うことにより、 Al_2O_3 からなる第2層を第1層の上に形成した。これにより、第1層及び第2層から構成された無機層を得た。第1層と同じ方法によって測定された第2層の厚さは、 8.8 nm であった。

[0106] 次に、 PA-ATRP を 10 mmol/L の濃度で含むエタノール溶液を調製した。次に、室温(23°C)下で、このエタノール溶液に、スパッタリング処理された多孔質基材を24時間浸漬させた。これにより、 PA-ATRP と、無機層の表面に存在するヒドロキシル基との反応が進行し、無機層に重合開始基が導入された。次に、多孔質基材をエタノールで3回洗浄し、さらにイオン交換水で3回洗浄した。この多孔質基材を室温下で真空乾燥させることによって、孔の表面上に下地層が形成された製造例13の多孔質基材を得た。

[0107]

[表2]

製造例	多孔質基材の種類	無機層の形成法	無機層の材料	無機層の厚さ (nm) (*1)
9	PTFE 多孔質膜 B	スパッタリング	Al_2O_3	14.1
10	PTFE 多孔質膜 B	スパッタリング	Al_2O_3	32.9
11	PTFE 多孔質膜 B	スパッタリング	Al_2O_3	50.4
12	PTFE 多孔質膜 B	スパッタリング	SiO_2	21
13	PTFE 多孔質膜 B	スパッタリング	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	21.0/8.8 (*2)

(*1) シリコンウェハの小片の表面上に形成された無機層の厚さ

(*2) 第1層の厚さ／第2層の厚さ

[0108] (実施例1)

重合管に、製造例1の多孔質基材、モノマー群、重合開始剤、遷移金属を含む化合物、配位子及び溶媒を投入した。多孔質基材は、約2 cm×3 cmのサイズに予めカットした。モノマー群は、メタクリル酸メチル(MMA)で構成されていた。重合開始剤としては、2-ブロモ-N-ヘキシル-2-メチルプロパンアミドを用いた。遷移金属を含む化合物としては、CuBrを用いた。配位子としては、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン(HMTETA)を用いた。溶媒としては、アニソール(PhOMe)を用いた。モノマー群、重合開始剤、遷移金属を含む化合物及び配位子のモル比R1は、1000/1/1/1であった。溶媒の重量とモノマー群の重量との合計値に対するモノマー群の重量の比率R2は、20wt%であった。

[0109] 次に、重合管内について、凍結脱気を3回行った後に、窒素ガスを封入した。次に、重合管を80℃まで加熱することによって、モノマー群を重合させた。重合終了後に、反応溶液に空気を注入し、バブリングを行った。これにより、反応溶液中のラジカルを消失させた。重合管内から多孔質基材を取り出し、洗浄液で3回洗浄した。洗浄液としては、アセトンを用いた。この多孔質基材を60℃の乾燥オーブン中で1時間乾燥させることによって、孔の表面が改質された実施例1の多孔質基材を得た。

[0110] (実施例2～20)

多孔質基材の種類、モノマー群を構成するモノマー、溶媒、配位子、モル比 R 1、比率 R 2、反応温度、反応時間及び洗浄液を表 3 に記載したものに変更したことを除き、実施例 1 と同じ方法によって、実施例 2 ～ 20 の多孔質基材を得た。

[0111] 実施例 1 ～ 20 の多孔質基材の断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、これらの多孔質基材について、孔の表面にポリマー鎖が導入されていることが確認できた。なお、実施例 3 ～ 5 については、多孔質基材の外表面に、ピペットを用いて水で構成された液滴を滴下すると、液滴が多孔質基材に浸透した。このことから、実施例 3 ～ 5 では、多孔質基材が親水化処理されたことがわかる。

[0112]

[表3]

実施例	多孔質基材	モノマー	溶媒	配位子	モル比 R1 (*1)	比率 R2 (wt%) (*2)	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	洗浄溶媒
1	製造例 1	MMA	PhOMe	HMTETA	1000/1/1/1	20	80	8	アセトン
2	製造例 1	St	PhOMe	Me6TREN	1000/1/1/1	20	80	8	アセトン
3	製造例 1	HEMA	H ₂ O	HMTETA	100/1/1/1	50	30	4	H ₂ O
4	製造例 1	TEGMEAc	IPA	Me6TREN	100/1/1/1	50	60	16	MeOH
5	製造例 1	ブレンマー PE-90	IPA	Me6TREN	100/1/1/1	50	60	16	MeOH
6	製造例 1	NIPAm	アセトン	PMDETA	1000/1/1/1	50	70	18	アセトン
7	製造例 1	PFAc6	HFIP	Me6TREN	100/1/1/1	50	60	16	HFIP
8	製造例 1	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
9	製造例 2	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
10	製造例 3	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
11	製造例 4	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
12	製造例 5	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
13	製造例 6	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
14	製造例 7	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
15	製造例 8	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
16	製造例 9	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
17	製造例 10	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
18	製造例 11	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
19	製造例 12	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP
20	製造例 13	PFAc8	Neat	Me6TREN	1000/1/1/1	100	60	16	HFIP

(*1) モノマー群、重合開始剤、遷移金属を含む化合物及び配位子のモル比

(*2) 溶媒の重量とモノマー群の重量との合計値に対するモノマー群の重量の比率

[0113] 表 3 中の略称は以下のとおりである。

MMA : メタクリル酸メチル (東京化成工業社製)

St : スチレン (東京化成工業社製)

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (東京化成工業社製)

TEGMEAc : アクリル酸 2- [2- (2-メトキシエトキシ) エトキシ]
] エチル (東京化成工業社製)

ブレンマー PE-90 : ポリエチレングリコールモノメタクリレート (日油社製)

NIPAm : N-イソプロピルアクリルアミド

PFAc8 : アクリル酸 1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロ-n-
デシル (東京化成工業社製)

PFAc6 : アクリル酸 1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-
オクチル (東京化成工業社製)

PhOMe : アニソール (東京化成工業社製)

H₂O : 超純水

IPA : イソプロパノール (富士フイルム和光純薬社製)

HFIP : 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール

Neat : 無溶媒

HMTETA : 1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテ
トラミン

Me6TREN : トリス [2- (ジメチルアミノ) エチル] アミン

PMDETA : N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレント
リアミン

MeOH : メタノール (富士フイルム和光純薬社製)

[0114] (比較例 1)

重合管に、モノマー群、重合開始剤、遷移金属を含む化合物、配位子及び溶媒を投入した。モノマー群は、アクリル酸 1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロ-n-デシル (PFAc8) で構成されていた。重合開始剤としては、PA-ATRPを用いた。遷移金属を含む化合物としては、臭化銅 (I) (CuBr) を用いた。配位子としては、トリス [2- (ジメチルアミノ) エチル] アミン (Me6TREN) を用いた。溶媒としては、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) を用

いた。モノマー群、重合開始剤、遷移金属を含む化合物及び配位子のモル比 R_1 は、 $100/1/1/1$ であった。溶媒の重量とモノマー群の重量との合計値に対するモノマー群の重量の比率 R_2 は、 $50\text{ wt}\%$ であった。

[0115] 次に、重合管内について、凍結脱気を3回行った後に、窒素ガスを封入した。次に、重合管を 60°C まで加熱し、モノマー群を16時間重合させた。重合終了後に、反応溶液に空気を注入し、バブリングを行った。これにより、反応溶液中のラジカルを消失させた。得られた反応溶液について、アルミナカラムクロマトグラフィを行うことによって、反応溶液から遷移金属錯体を取り除いた。次に、メタノールを用いた再沈殿処理を行うことによって目的のフッ素系ポリマーを得た。

[0116] 次に、得られたフッ素系ポリマーをフッ素系溶剤（セントラル硝子社製のCELEFIN（登録商標）1233Z）に溶解させた。得られた溶液におけるフッ素系ポリマーの濃度は、 $1\text{ wt}\%$ であった。この溶液に、約 5 cm 角にカットした多孔質基材（PTFE多孔質膜A）を10秒間浸漬させた。この多孔質基材を溶液から取り出してから30分間風乾させた。次に、この多孔質基材を 80°C の乾燥オーブン中で1時間乾燥させた。これにより、フッ素系ポリマーによって孔の表面が処理された比較例1の多孔質基材を得た。

[0117] （比較例2）

多孔質基材としてPTFE多孔質膜Bを用いたことを除き、比較例1と同じ方法によって、フッ素系ポリマーにより孔の表面が処理された比較例2の多孔質基材を得た。

[0118] （比較例3）

まず、室温の窒素雰囲気下で、多孔質基材（PTFE多孔質膜A）に対して、 100 kGy の電子線を照射した。電子線を照射した後、多孔質基材を -60°C の雰囲気下で保管した。

[0119] 次に、アクリル酸1H，1H，2H，2H-ヘプタデカフルオロ-n-デシル（東京化成工業社製、PFAc8）の濃度が $50\text{ wt}\%$ であるHFIP

溶液を調製した。この溶液 50 mL を重合管に加え、窒素ガスを用いたバブリングを 2 時間行った。これにより、系内の酸素が除去されたモノマー溶液を得た。

[0120] 次に、電子線が照射された多孔質基材を約 5 cm 角にカットし、上記のモノマー溶液に浸漬させた。次に、モノマー溶液を 60℃ に維持して、16 時間加熱処理を行った。次に、多孔質基材を溶液から取り出し、HFIP を用いて 3 回洗浄した。次に、多孔質基材を 60℃ の乾燥オーブン中で 1 時間乾燥させることによって、孔の表面上で PFAc8 がグラフト重合した比較例 3 の多孔質基材を得た。比較例 3 の多孔質基材は非常に脆かった。比較例 3 の多孔質基材の表面を電子顕微鏡で観察すると、多孔質基材を構成するフィブリルのうち、多くのフィブリルが切断されていることが確認された。

[0121] (比較例 4)

未処理の PTFE 多孔質膜 B を比較例 4 の多孔質基材として用いた。

[0122] (比較例 5)

多孔質基材の孔の表面を処理するための溶液におけるフッ素系ポリマーの濃度を 0.1 wt % に変更したことを除き、比較例 1 と同じ方法によって、フッ素系ポリマーにより孔の表面が処理された比較例 5 の多孔質基材を得た。

[0123] (比較例 6)

多孔質基材として PTFE 多孔質膜 B を用いたこと、及び、多孔質基材の孔の表面を処理するための溶液におけるフッ素系ポリマーの濃度を 0.1 wt % に変更したことを除き、比較例 1 と同じ方法によって、フッ素系ポリマーにより孔の表面が処理された比較例 6 の多孔質基材を得た。

[0124] [撥油性の評価]

実施例及び比較例の多孔質基材について、撥油試験を行った。撥油試験は、AATCC 118-1997 に規定された「Oil Repellency: Hydrocarbon Resistance Test」に準じて実施した。具体的には、多孔質基材の外表面に、ピペットを用いて有機溶媒で構成された直径 5 mm の液滴を滴下し、滴下

後30秒後の液滴の浸透の有無を目視により確認した。有機溶媒としては、ヘキサデカン、テトラデカン、ドデカン、デカン、オクタン、ヘプタン及びヘキサンを用いた。なお、液滴の浸透は、液滴が多孔質基材に吸収される、又は、液滴の浸透により多孔質基材の色調が変化した場合に「浸透する」と判定した。

[0125] 表4には、撥油試験に用いた有機溶媒、及び、当該有機溶媒が浸透しなかった場合の評価指標を示している。撥油試験では、表4に示した有機溶媒について、表面張力が大きいものから順に試験を行った。表5には、撥油試験の評価結果として、多孔質基材に浸透しなかった有機溶媒のうち、最も表面張力が小さい有機溶媒の評価指標を示す。例えば、表5において、評価結果が7の多孔質基材は、オクタンの液滴が浸透しなかった一方、ヘプタンの液滴が浸透したことを意味する。評価結果が9の多孔質基材は、ヘキサンの液滴が浸透しなかったことを意味する。

[0126] [通気性の低下の評価]

実施例及び比較例の多孔質基材について、孔の表面を改質する前後での通気性の低下を評価した。詳細には、多孔質基材自体のガーレー数G1（秒／100mL）に対する、孔の表面が改質された多孔質基材のガーレー数G2（秒／100mL）の比（G2／G1）を算出した。結果を表5に示す。なお、通気性の低下の評価指標は、以下のとおりである。

A：G2／G1が1以上1.5未満

B：G2／G1が1.5以上2未満

C：G2／G1が2以上5未満

D：G2／G1が5以上10未満

E：G2／G1が10以上

[0127]

[表4]

撥油性の 評価指標	有機溶媒	表面張力 (dyn/cm)
3	ヘキサデカン	29
4	テトラデカン	27
5	ドデカン	24.5
6	デカン	24
7	オクタン	21
8	ヘプタン	19.5
9	ヘキサン	18

[0128] [表5]

多孔質基材	撥油性の 評価結果	通気性の 評価結果
実施例 7	9	B
実施例 8	9	B
実施例 9	9	C
実施例 10	9	C
実施例 11	9	C
実施例 12	9	C
実施例 13	9	D
実施例 14	9	E
実施例 15	9	E
実施例 16	7	B
実施例 17	7	A
実施例 18	7	B
実施例 19	7	B
実施例 20	7	A
比較例 1	5	E
比較例 2	5	E
比較例 3	—	—
比較例 4	<3	—
比較例 5	4	B
比較例 6	4	B

[0129] 上述のとおり、一般的には、PTFEを含む多孔質基材の表面にポリマー鎖を導入することは難しい。しかし、実施例1～20からわかるとおり、本

実施形態の製造方法によれば、P T F Eを含む多孔質基材の孔の表面に、ポリマー鎖を容易に導入することができた。

[0130] さらに、表5からわかるとおり、本実施形態の製造方法によって、フッ素含有炭化水素基を有するポリマー鎖が孔の表面に導入された実施例7～20の多孔質基材は、従来の方法によって撥油処理された比較例1、2、5及び6の多孔質基材よりも優れた撥油性を有していた。表5からは、通気性の低下が同程度であれば、比較例よりも実施例においてより優れた撥油性が付与されていることも確認できる。本実施形態の製造方法は、多孔質基材の孔の部分的な閉塞又は狭小化による通気性の低下を抑制しつつ、多孔質基材に撥油性を付与することに適している。

[0131] 表5からわかるとおり、スパッタリング法によって作製した無機層を有する実施例16～20の多孔質基材では、孔の表面を改質する前後での通気性の低下が特に抑制されていた。

産業上の利用可能性

[0132] 本発明の製造方法によって得られた多孔質基材は、その機能に応じて、通音膜、通気膜、分離膜、イオン交換膜、隔膜、触媒、液体吸収体、医療材料などの様々な用途に使用できる。

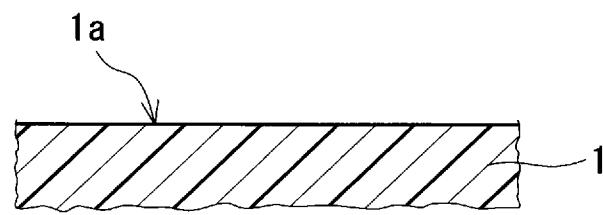
請求の範囲

- [請求項1] 多孔質基材の孔の表面が被覆されるように、重合開始基を有する下地層を形成することと、
前記下地層にモノマー群を接触させ、前記重合開始基により前記モノマー群を重合させることと、
を含む、孔の表面が改質された多孔質基材の製造方法。
- [請求項2] 前記重合開始基による前記モノマー群の重合がリビングラジカル重合である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記孔の前記表面が被覆されるように無機層を形成すること、をさらに含み、
前記無機層に前記重合開始基を導入することによって前記下地層を形成する、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 物理堆積法又は化学堆積法によって前記無機層を形成する、請求項3に記載の製造方法。
- [請求項5] 原子層堆積法によって前記無機層を形成する、請求項3又は4に記載の製造方法。
- [請求項6] スパッタリング法によって前記無機層を形成する、請求項3又は4に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記無機層は、 Al_2O_3 、 SiO_2 及び TiO_2 からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、請求項3～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記重合開始基を含むリン化合物及び前記重合開始基を含むケイ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つと、前記無機層の表面に存在するヒドロキシル基とを反応させることによって、前記無機層に前記重合開始基を導入する、請求項3～7のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記多孔質基材は、疎水性樹脂を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。

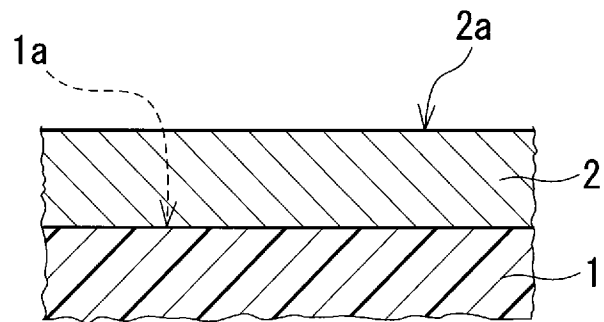
- [請求項10] 前記モノマー群は、フッ素含有炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステルを含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項11] 多孔質基材と、
前記多孔質基材の孔の表面を被覆する下地層と、
前記下地層に結合しているポリマー鎖と、
を備え、
前記下地層は、リン原子及びケイ素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、孔の表面が改質された多孔質基材。
- [請求項12] 前記下地層は、炭素－ケイ素結合を含む、請求項11に記載の、孔の表面が改質された多孔質基材。
- [請求項13] 多孔質基材と、
前記多孔質基材の孔の表面を被覆する下地層と、
前記下地層に結合しているポリマー鎖と、
を備え、
前記ポリマー鎖は、フッ素含有炭化水素基を有する、孔の表面が改質された多孔質基材。
- [請求項14] 前記多孔質基材は、疎水性樹脂を含む、請求項11～13のいずれか1項に記載の、孔の表面が改質された多孔質基材。
- [請求項15] 前記多孔質基材は、ポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項11～14のいずれか1項に記載の、孔の表面が改質された多孔質基材。
- [請求項16] ポリテトラフルオロエチレンを含む多孔質基材と、
前記多孔質基材の孔の表面を被覆する下地層と、
前記下地層に結合しているポリマー鎖と、
を備えた、孔の表面が改質された多孔質基材であって、
前記孔の表面が改質された多孔質基材の外表面に、ヘキサンで構成された直径5 mmの液滴を滴下したときに滴下後30秒以内に前記液

滴が前記外表面に浸透しない、孔の表面が改質された多孔質基材。

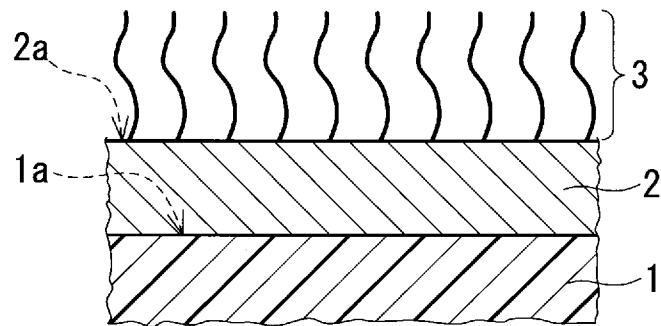
[図1A]



[図1B]



[図1C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/001701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B32B5/18 (2006.01) i, B32B9/00 (2006.01) i, B32B27/30 (2006.01) i,
C08F259/08 (2006.01) i, C08F292/00 (2006.01) i, C08J9/36 (2006.01) i
FI: C08J9/36 CEW, C08F259/08, C08F292/00, B32B5/18 101, B32B9/00 A, B32B27/30 D

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)

Int. Cl. B32B5/18, B32B9/00, B32B27/30, C08F259/08, C08F292/00, C08J9/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-248181 A (FUJIFILM CORP.) 16 October 2008, paragraphs [0010]-[0100], examples	1, 2, 9 3-8, 10-16
A	JP 11-263819 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.) 28 September 1999, entire text	1-16
A	WO 2012/023615 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 23 February 2012, entire text	1-16
A	JP 04-252174 A (TERUMO CORP.) 08 September 1992, entire text	1-16
A	JP 11-106552 A (TONEN CHEMICAL CORP.) 20 April 1999, entire text	1-16



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
16.03.2021

Date of mailing of the international search report
30.03.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2021/001701

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 2011-012238 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRY TECHNOLOGY) 20 January 2011, entire text	1-16
A	JP 2017-088676 A (TOSOH CORP.) 25 May 2017, entire text	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/001701

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2008-248181 A	16.10.2008	(Family: none)	
JP 11-263819 A	28.09.1999	(Family: none)	
WO 2012/023615 A1	23.02.2012	US 2013/0133516 A1 entire text EP 2607392 A1 entire text	
JP 04-252174 A	08.09.1992	(Family: none)	
JP 11-106552 A	20.04.1999	(Family: none)	
JP 2011-012238 A	20.01.2011	US 2011/0003210 A1 entire text KR 10-2011-0003131 A entire text	
JP 2017-088676 A	25.05.2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 5/18(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08F 259/08(2006.01)i; C08F 292/00(2006.01)i; C08J 9/36(2006.01)i FI: C08J9/36 CEW; C08F259/08; C08F292/00; B32B5/18 101; B32B9/00 A; B32B27/30 D		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B5/18; B32B9/00; B32B27/30; C08F259/08; C08F292/00; C08J9/36 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-248181 A（富士フィルム株式会社）16.10.2008（2008-10-16） [0010] - [0100]、実施例	1, 2, 9
A		3-8, 10-16
A	JP 11-263819 A（科学技術振興事業団）28.09.1999（1999-09-28） 全文	1-16
A	WO 2012/023615 A1（ダイセル化学工業株式会社）23.02.2012（2012-02-23） 全文	1-16
A	JP 04-252174 A（テルモ株式会社）08.09.1992（1992-09-08） 全文	1-16
A	JP 11-106552 A（東燃化学株式会社）20.04.1999（1999-04-20） 全文	1-16
A	JP 2011-012238 A（コリア インスティテュート オブ インダストリアル テクノロ ジー）20.01.2011（2011-01-20） 全文	1-16
☒ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “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 16.03.2021		国際調査報告の発送日 30.03.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 岡山 太一郎 4F 3843 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2017-088676 A (東ソー株式会社) 25.05.2017 (2017 - 05 - 25) 全文	1-16

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/001701

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-248181	A	16.10.2008	(ファミリーなし)	
JP	11-263819	A	28.09.1999	(ファミリーなし)	
WO	2012/023615	A1	23.02.2012	US 2013/0133516	A1
				全文	
				EP 2607392	A1
				全文	
JP	04-252174	A	08.09.1992	(ファミリーなし)	
JP	11-106552	A	20.04.1999	(ファミリーなし)	
JP	2011-012238	A	20.01.2011	US 2011/0003210	A1
				全文	
				KR 10-2011-0003131	A
				全文	
JP	2017-088676	A	25.05.2017	(ファミリーなし)	