

(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, JO, JP, 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, 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, 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))

(57) 要約 : 本発明は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーを含み、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含み、GPC-MALSで測定した回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ とポリマーの絶対分子量 M_w から、下記式1で近似して決定される、前記ポリマーについての a の値が、0.32~0.41であり、かつ、b の値が、0.18~0.42である、多孔質膜に関する。 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = b M_w^a \dots$ (式1)

明 細 書

発明の名称：多孔質膜、複合膜及び多孔質膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質膜、複合膜及び多孔質膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、精密ろ過膜や限外ろ過膜等の多孔質膜は、浄水又は排水処理等の水処理分野、血液浄化等の医療分野、食品工業分野等、様々な分野で利用されている。そのような分野における多孔質膜は、繰り返し使用するため、多様な薬品で洗浄又は殺菌されることから、高い耐薬品性が求められるのが通常である。

[0003] 優れた耐薬品性を示す多孔質膜としては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含むポリマーを含む多孔質膜が知られている。例えば特許文献1には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含むポリマーを含む多孔質膜の断面構造における孔径分布を小さくして、分離性能を向上させる技術が開示されている。また特許文献2においては、多孔質膜が含むポリフッ化ビニリデン系樹脂として長鎖分岐フルオロポリマーを選択することで、多孔質膜の孔径を拡大して透過性能を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2006-263721号公報

特許文献2：日本国特開2016-510688号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、分離性能又は透過性能の向上を図った、従来のポリフッ化ビニリデン系樹脂を含むポリマーを含む多孔質膜では、トレードオフの関係にある双方の性能を両立させることはできず、そのどちらか一方が犠牲となることが問題視されてきた。

[0006] そこで本発明は、優れた分離性能と透過性能とを両立することが可能であり、かつ、高い耐薬品性を有する、多孔質膜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

[0007] 上記課題を解決するため、本発明は、
ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーを含み、
前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含み、

GPC-MALS（多角度光散乱検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフ）で測定した回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ とポリマーの絶対分子量 M_w から、

下記式1で近似して決定される、前記ポリマーについての a の値が、 $0.32 \sim 0.41$ であり、かつ、 b の値が、 $0.18 \sim 0.42$ である、多孔質膜を提供する。

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = b M_w^a \quad \dots \text{(式1)}$$

発明の効果

[0008] 本発明によれば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーを含むことによる高い耐薬品性を確保しつつ、優れた分離性能及び透過性能の双方が達成された、多孔質膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、各実施例／比較例における多孔質膜の評価結果を示すグラフである。

[図2]図2は、「三次元網目構造」を例示する、実施例8で得られた多孔質膜の表面拡大画像である。

[図3]図3は、「三次元網目構造」を例示する、実施例8で得られた多孔質膜の断面拡大画像である。

[図4]図4は、「三次元網目構造」を例示する、比較例3で得られた多孔質膜の表面拡大画像である。

[図5]図5は、「三次元網目構造」を例示する、比較例3で得られた多孔質膜の断面拡大画像である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、本明細書において、「質量」は「重量」と同義である。

[0011] 本発明の実施形態に係る多孔質膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーを含み、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含み、GPC-MALS（多角度光散乱検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフ）で測定した回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ とポリマーの絶対分子量 M_w から、下記式1で近似して決定される、前記ポリマーについての a の値が、0.32～0.41であり、かつ、 b の値が、0.18～0.42であることを必要とする。

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = b M_w^a \quad \dots \text{(式1)}$$

[0012] 上記式1の関係から決定される、上記ポリマーについての a の値が0.41以下であることで、ポリマーの絶対分子量 M_w に対して回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ が適度に小さくなる。これにより、多孔質膜が形成される際にポリマーが多孔質膜の表層へと移動しやすくなり、多孔質膜の表層のポリマー密度が上昇しやすくなる。このため、多孔質膜が優れた分離性能を発現するものと推測される。一方で、 a の値が0.32以上であることで、ポリマーの絶対分子量 M_w に対して回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ が適度に大きくなる。これにより、ポリマー同士が適度に絡み合い、表層のポリマー密度が均質となって、さらに高い分離性能が発現するものと推測される。さらに多孔質膜の表層のポリマー密度の上昇に伴って、内層のポリマー密度は低下するため、優れた分離性能と同時に、高い透過性能が発現するものと推測される。 a の値は、0.37～0.40であることがより好ましく、0.37～0.39であることがさらに好ましい。

[0013] 上記式1の関係から決定される、上記ポリマーについての b の値は、ポリマー同士の絡み合いによる表層のポリマー密度の均質化によって、さらに分離性能を高めるため、0.18～0.42である必要がある。 b の値は、0

、20～0.38であることが好ましく、0.25～0.33であることがより好ましい。

[0014] ポリフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデンの単独重合体又はフッ化ビニリデンの共重合体をいう。ここでフッ化ビニリデンの共重合体とは、フッ化ビニリデン残基構造を有するポリマーをいう。フッ化ビニリデン残基構造を有するポリマーは、典型的には、フッ化ビニリデンモノマーと、それ以外のフッ素系モノマー等との共重合体である。そのようなフッ素系モノマーとしては、例えば、フッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン又は三フッ化塩化エチレンが挙げられる。上記フッ化ビニリデンの共重合体においては、本発明の効果を損なわない程度に、上記フッ素系モノマー以外のエチレン等が共重合されていても構わない。

[0015] ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は、大きくなると多孔質膜の透過性能が低下し、小さくなると多孔質膜の分離性能が低下するため、5万～100万Daが好ましい。多孔質膜が、薬液洗浄に晒される水処理用途に供される場合、重量平均分子量は10万～90万Daが好ましく、15万～80万Daがより好ましい。

[0016] 本発明の実施形態に係る多孔質膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーを含むことが必要である。「ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とする」とは、多孔質膜を構成するポリマーに占めるポリフッ化ビニリデン系樹脂の割合が、50質量%以上であることをいう。上記割合は、高い耐薬品性を確保するため、55質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましい。

[0017] 多孔質膜は本発明の効果を損なわない範囲で、ポリマー以外の成分を含んでいてもよい。ポリマー以外の成分としては、例えば界面活性剤や、無機粒子などが挙げられる。なお、多孔質膜はポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーが主成分であることが好ましい。言い換えると、多孔質膜の内、ポリマー以外の成分は50質量%未満であることが好ましい。

[0018] 上記ポリマーについてのaの値を0.32～0.41の範囲により簡便に

調整するため、本発明の実施形態に係る多孔質膜は、上記ポリフッ化ビニリデン系樹脂が、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含むことを必要とする。ポリフッ化ビニリデン系樹脂に占める分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂の割合は、10～100質量%が好ましく、25～100質量%がより好ましく、75～100質量%がさらに好ましい。また、多孔質膜の内、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂の割合は15～100質量%であることが好ましく、18～80質量%であることがより好ましく、55～80質量%であることがさらに好ましい。

[0019] また、 a の値を0.32～0.41の範囲により簡便に調整するため、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は、5万～100万Daが好ましく、10万～60万Daがより好ましく、12万～30万Daがさらに好ましい。

[0020] ここで「分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂」とは、上記の a の値が、0.41以下のポリフッ化ビニリデン系樹脂をいう。さらに、上記ポリマーについての a の値を0.32～0.41の範囲により簡便に調整するためには、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂は溶融粘度が30kP以下であることが好ましく、20kP以下であることがより好ましく、10kP以下であることがさらに好ましい。

[0021] 上記ポリマーについての a 及び b の値を、所定の範囲により簡便に調整するため、本発明の実施形態に係る多孔質膜を構成するポリマーは、親水性樹脂を含むことが好ましい。さらに、本発明の実施形態に係る多孔質膜を構成するポリマーが親水性樹脂を含むことで、汚れが多孔質膜に付着しづらくなる。

[0022] ここで「親水性樹脂」とは、水との親和性が高く、水に溶解する樹脂、又は、水に対する接触角がポリフッ化ビニリデン系樹脂よりも小さい樹脂をいう。親水性樹脂としては、例えば、セルロースアセテート若しくはセルロースアセテートプロピオネート等のセルロースエステル、脂肪酸ビニルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、エチレンオキサイド、プロピ

レンオキサイド若しくはポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合体、あるいは、それら重合体の共重合体が挙げられる。

[0023] 本発明の実施形態に係る多孔質膜は、ポリマー同士の絡み合いによる表層のポリマー密度の均質化によって、さらに分離性能を高めるため、三次元網目構造を有することが好ましい。ここで「三次元網目構造」とは、図2～図5に示すように、本発明の実施形態に係る多孔質膜を構成するポリマーが、三次元的に、網目状に広がっている構造をいう。三次元網目構造は、網目を形成するポリマーに仕切られた、細孔及びポイドを有する。

[0024] 上記のa及びbの値は、多角度光散乱検出器（以下、「MALS」）および示差屈折率計（以下、「RI」）を備えた、ゲル浸透クロマトグラフ（以下、「GPC」）であるGPC-MALSにより測定される、回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と、絶対分子量 M_w との関係に基づき、決定することができる。GPC-MALSを用いた測定は、多孔質膜を構成するポリマーを、溶媒に溶解して行う。溶媒には、ポリマーの溶解性を向上させるため、塩を添加しても構わない。ポリフッ化ビニリデン系樹脂についてGPC-MALSを用いた測定をする場合においては、例えば、0.1 mol/Lの塩化リチウムを添加した、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」）を用いることが好ましい。

[0025] GPC-MALSにより測定される、回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と、絶対分子量 M_w との関係は、コンフォメーションプロットと呼ばれ、ポリマーの研究において一般的に用いられる手法によって下記式1のように近似することで、上記a及びbの値を決定することができる。このような手法は例えば「サイズ排除クロマトグラフィー」（共立出版株式会社、初版、1992年）に記載されているように一般的である。なお、コンフォメーションプロットの近似は、検出器の測定範囲内となる範囲で、式1を両対数グラフとし、最小二乗法を適用して直線近似すればよい。

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = b M_w^a \quad \dots \text{(式1)}$$

[0026] 本発明の実施形態で用いる分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂であることが好ましい。星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂であることで、直鎖ポリフッ化ビニリデン系樹脂や、櫛型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂、およびランダム分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂と比べて、多孔質膜が形成される際にポリマーが多孔質膜の表層へと移動しやすく、多孔質膜の表層のポリマー密度が上昇し、それによって多孔質膜がさらに優れた分離性能を発現するものと推測される。

[0027] 分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂の形状は、下記式4および式5によって β 値を求めることで判定できる。このような手法は例えば「サイズ排除クロマトグラフィー」（共立出版株式会社、初版、1992年）に記載されているように一般的である。 β 値が0.25~0.75の場合を星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂とし、 β 値が1.1~1.75の場合、櫛型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂またはランダム分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂として扱う。本発明の実施形態においては、 β 値は0.25~0.75が好ましく、さらに好ましくは0.35~0.70であり、最も好ましいのは0.40~0.65である。なお、 β 値の算出には重量平均分子量の値を用いるのがよい。

$$g^{\beta} = \text{分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂の固有粘度} / \text{直鎖ポリフッ化ビニリデン系樹脂の固有粘度} \quad \dots \text{ (式4)}$$

$$g = \langle \text{分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂の } S^2 \rangle / \langle \text{直鎖ポリフッ化ビニリデン系樹脂の } S^2 \rangle \quad \dots \text{ (式5)}$$

[0028] ここで、固有粘度 $[\eta]$ および回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は、上記のGPC-MALSに、更に粘度検出器（以下、「VISCO」）を備えたGPC-MALS-VISCOを用いて測定される。測定は、多孔質膜を構成するポリマーを、溶媒に溶解して行う。溶媒には、ポリマーの溶解性を向上させるため、塩を添加しても構わない。ポリフッ化ビニリデン系樹脂についてGPC-MALSを用いた測定をする場合においては、例えば、0.1mol/Lの塩化リチウムを添加したNMPを用いることが好ましい。

[0029] なお、 β 値の算出に重量平均分子量の値を用いる場合は、まず、GPC-MALS-VISCOを用いた測定によって得られる、各溶出時間における回転半径または固有粘度の値と、各溶出時間における絶対分子量の値との関係について、式1および式6を用いて近似し、 a 、 b 、 e 、 f の値を決定して近似式を作成する。そして、得られた各近似式の M_w に、多孔質膜を構成するポリマーの重量平均分子量を代入する。これにより算出される回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ および固有粘度 $[\eta]$ を式4または式5にそれぞれ代入することで、 β 値を求めることができる。

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = b M_w^a \quad \dots \text{(式1)}$$

$$[\eta] = e M_w^f \quad \dots \text{(式6)}$$

[0030] 本発明の実施形態に係る複合膜は、本発明の実施形態に係る多孔質膜と、他の層と、を備え、本発明の実施形態に係る多孔質膜が、表面部に配置されていることを特徴とする。ここで複合膜の「表面部」とは、複合膜の表面から、その厚み方向に $20 \mu\text{m}$ の深さまでの部位をいう。ここで複合膜が中空糸状である場合には、その内表面及び／又は外表面がここでいう「複合膜の表面」となり、複合膜の厚み方向は、中空糸膜の径方向と一致する。優れた分離性能を示す本発明の実施形態に係る多孔質膜が表面部に配置されていることで、被ろ過液に含まれる成分が複合膜の内部に侵入しにくく、複合膜が長期にわたり高い透過性能を維持することができる。

[0031] 上記の他の層は、多孔質膜と重なり層状を形成することが可能な構成要素であれば特に限定はされないが、上記の他の層が、支持体であることが好ましい。ここで「支持体」とは、多孔質膜を物理的に補強するための、多孔質膜よりも破断強力が高い構造体をいう。支持体の破断強力を高めるためには、支持体の破断強度（単位面積あたりの破断強力）は、 3 MPa 以上であることが好ましく、 10 MPa 以上であることがより好ましい。なお複合膜が中空糸状である場合には、支持体の破断強力は 300 gf 以上であることが好ましく、 800 gf 以上であることがより好ましい。また支持体は、複合膜の強力をより高めるため、繊維状組織、柱状組織又は球状組織を有するこ

とが好ましい。

- [0032] 支持体の破断強度又は破断強力は、引張試験機を用い、長さ50mmの試料について、引張速度50mm/分の条件で引張試験を5回繰り返し、それらを平均値とすることで算出できる。なお、複合膜の全体積に占める支持体の体積の割合が50%以上である場合には、複合膜の破断強度又は破断強力を、その構成要素である支持体の破断強度又は破断強力と見なすことができる。
- [0033] 本発明の実施形態に係る多孔質膜又は複合膜の分画分子量は、5,000~80,000Daであることが好ましく、8,000~60,000Daであることがより好ましく、10,000~40,000Daであることがさらに好ましい。ここで「分画分子量」とは、被ろ過液に含まれる成分の分子量の内、多孔質膜で90%除去できる、最小の分子量をいう。
- [0034] 本発明の実施形態に係る多孔質膜は、表層のポリマー密度を高め、優れた分離性能を発現させるため、平均表面孔径が3~16nmであることが好ましく、6~14nmであることがより好ましく、8~11nmであることがさらに好ましい。多孔質膜の平均表面孔径は、多孔質膜の表面を走査型電子顕微鏡（以降、「SEM」）で観察することで算出できる。
- [0035] より具体的には、多孔質膜の表面を3万~10万倍の倍率でSEMを用いて観察し、無作為に選択した300個の孔の面積をそれぞれ測定する。各孔の面積から、孔が円であったと仮定したときの直径を孔径としてそれぞれ算出し、それらの平均値を、表面平均孔径とすることができる。
- [0036] 本発明の実施形態に係る多孔質膜又は複合膜は、平均表面孔径が上記の範囲であり、かつ25℃、50kPaにおける純水透水性が、0.1~0.8m³/m²/hrであることが好ましく、0.3~0.7m³/m²/hrであることがより好ましい。本発明の実施形態に係る多孔質膜又は複合膜の50kPaにおける純水透水性は、多孔質膜が変形しない範囲の圧力で膜面積及び時間当たりの透過水量を測定し、それらの値を50kPaの圧力下の値にそれぞれ換算して、算出すればよい。なお、圧力の換算時には比例関係が成

立する。

[0037] 本発明の実施形態に係る多孔質膜の製造方法は、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーを溶媒に溶解させて、ポリマー溶液を得る、ポリマー溶液調製工程（A）と、前記ポリマー溶液を非溶媒中で凝固させて、多孔質膜を形成する、多孔質膜形成工程（B）と、を備え、GPC-MALS（多角度光散乱検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフ）で測定した回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ とポリマーの絶対分子量 M_w から、下記式1で近似して決定される、前記ポリマーについての a の値が、0.32～0.41であり、かつ、 b の値が、0.18～0.42であることを必要とする。

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = b M_w^a \quad \dots \text{ (式1)}$$

[0038] ポリマー溶液調製工程（A）において溶媒に溶解される、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーについての a の値が0.41以下であることで、ポリマーの絶対分子量 M_w に対して回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ が適度に小さくなる。これにより、多孔質膜形成工程（B）において、多孔質膜が形成される際にポリマーが多孔質膜の表層へと移動しやすくなり、多孔質膜の表層のポリマー密度が上昇しやすくなる。そのため、多孔質膜が優れた分離性能を発現するものと推測される。一方で、 a の値が0.32以上であることで、ポリマー同士が適度に絡み合い、表層のポリマー密度が均質となる。そのため、さらに高い分離性能が発現するものと推測される。さらに多孔質膜の表層のポリマー密度の上昇に伴って、内層のポリマー密度は低下するため、優れた分離性能と同時に、高い透過性能が発現するものと推測される。

[0039] 上記ポリマーについての b の値が0.18～0.42であることで、ポリマー同士の絡み合いにより表層のポリマー密度がさらに均質化されて、さらに多孔質膜の分離性能が高まるものと推測される。

[0040] ポリマー溶液調製工程（A）で用いる溶媒としては、良溶媒が好ましい。ここで「良溶媒」とは、60℃以下の低温領域でもポリフッ化ビニリデン系

樹脂を5質量%以上溶解させることができる溶媒をいう。良溶媒としては、例えば、NMP、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素もしくはリン酸トリメチル又はそれらの混合溶媒が挙げられる。

[0041] ポリマー溶液調製工程（A）で得られるポリマー溶液は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の他に、親水性樹脂等の第二の樹脂、可塑剤又は塩等を適宜含んでいても構わない。

ポリマー溶液が可塑剤又は塩を含むことで、ポリマー溶液の溶解性が向上する。可塑剤としては、例えば、グリセロールトリアセテート、ジエチレングリコール、フタル酸ジブチル又はフタル酸ジオクチル等が挙げられる。塩としては、例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム又は硫酸バリウムが挙げられる。

[0042] ポリマー溶液調製工程（A）で得られるポリマー溶液の濃度は、高い分離性能と透過性能とを両立させるため、15～30質量%であることが好ましく、20～25質量%であることがより好ましい。

[0043] ポリマー溶液調製工程（A）で得られるポリマー溶液において、多孔質膜構成成分の内、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂の割合は15～100質量%であることが好ましく、18～80質量%であることがより好ましく、55～80質量%であることがさらに好ましい。

[0044] ポリマー溶液調製工程（A）においてポリマーが溶媒に完全溶解したかどうかは、目視で濁り又は不溶物がないことを確認して判断することができるが、吸光度計を用いて確認することが好ましい。ポリマーの溶解が不十分である場合には、ポリマー溶液の保存安定性が低下するばかりでなく、製造される多孔質膜が不均質な構造となり、優れた分離性能を発現しにくい状況となる。得られたポリマー溶液の吸光度は、波長500nmにおいて0.50以下であることが好ましく、0.09以下であることがより好ましい。

[0045] ポリマー溶液調製工程（A）において溶媒に溶解するポリフッ化ビニリデン系樹脂の結晶化度は、製造される多孔質膜を構成するポリマーについての

a及びbの値を、所定の範囲により簡便に調整するため、35%以上であることが好ましく、38%以上であることがより好ましく、40%以上であることがさらに好ましい。ポリフッ化ビニリデン系樹脂の結晶化度は、示差走査熱量計（以下、「DSC」）の測定結果から算出することができる。

[0046] ポリマー溶液調製工程（A）に供する分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂であることが好ましい。星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂であることで、直鎖ポリフッ化ビニリデン系樹脂や、櫛型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂、およびランダム分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂と比べて、多孔質膜が形成される際にポリマーが多孔質膜の表層へと移動しやすく、多孔質膜の表層のポリマー密度が上昇し、それによって多孔質膜がさらに優れた分離性能を発現するものと推測される。

[0047] 多孔質膜形成工程（B）における「非溶媒」とは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の融点又は溶媒の沸点まで、フッ素樹脂系高分子を溶解も膨潤もさせない溶媒をいう。非溶媒としては、例えば、水、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、*o*-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール若しくは低分子量のポリエチレングリコール等の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、塩素化炭化水素、又は、その他の塩素化有機液体あるいはそれらの混合溶媒が挙げられる。

[0048] 多孔質膜形成工程（B）において連続的に多孔質膜の形成を行う場合には、ポリマー溶液と非溶媒とを接触させる凝固浴において、ポリマー溶液の溶媒が非溶媒と混合され、ポリマー溶液由来の溶媒の濃度が上昇する。そのため、凝固浴中の液体の組成が一定範囲に保たれるように、凝固浴中の非溶媒を入れ替えることが好ましい。凝固浴中の良溶媒の濃度が低いほど、ポリマー溶液の凝固が速くなるため、多孔質膜の構造が均質化され、優れた分離性能を発現させることができる。また、ポリマー溶液の凝固が速くなるため製

膜速度を上げることができ、多孔質膜の生産性を向上させることができる。凝固浴中の良溶媒の濃度は、20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下がさらに好ましい。

[0049] 通常の多孔質膜の形成においては、ポリマー溶液を凝固させる非溶媒の温度が低いほど分離性能が向上するが、その一方で透過性能が低下してしまう、いわゆるトレードオフの関係が存在する。本発明の実施形態に係る多孔質膜を形成するためのポリマー溶液は、該ポリマーについてのa及びbの値が、所定の範囲に調整されていることで、非溶媒の温度をより低温化した場合においても、優れた透過性能を実現することが可能となる。凝固浴中の、ポリマー溶液及び／又は非溶媒を含む液体の温度は、0～25℃が好ましく、0～20℃がより好ましく、5～15℃がさらに好ましい。

[0050] 製造される多孔質膜の形状は、多孔質膜形成工程(B)におけるポリマー溶液の凝固の態様により制御することができる。平膜状の多孔質膜を製造する場合には、例えば、不織布、金属酸化物又は金属等からなるフィルム状の支持体に、ポリマー溶液を塗布したものを凝固浴に浸漬させることができる。

[0051] 中空糸状の多孔質膜を製造する場合には、二重管口金の外周部からポリマー溶液を、中心部から芯液を、同時に非溶媒の入った凝固浴に吐出することができる。芯液としては、ポリマー溶液調製工程(A)における良溶媒等を用いることが好ましい。またポリマー、金属酸化物又は金属等からなる中空糸状の支持体の表面に、多孔質膜を形成しても構わない。ポリマーからなる中空糸状の支持体の表面に多孔質膜を形成する方法としては、例えば、三重管口金を用いて、中空糸状の支持体の原料となる溶液と、ポリマー溶液とを同時に吐出する方法、又は、予め製膜した中空糸状の支持体の外表面にポリマー溶液を塗布したものを、凝固浴中の非溶媒を通過させる方法が挙げられる。

実施例

[0052] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに

よって何ら限定されるものではない。

[0053] (i) 多孔質膜を構成するポリマーについての a 値及び b 値

蒸留水中に浸漬した多孔質膜又は複合膜を、クライオスタット (Leica 社製; Jung CM3000) を用いて -20°C で凍結し、多孔質膜の切片 (複合膜においては、表面部の多孔質膜の切片) を採取して、 25°C で 1 晩、真空乾燥した。真空乾燥後の 5 mg の多孔質膜に、 5 mL の 0.1 M 塩化リチウム添加 NMP を加え、 50°C で約 2 時間攪拌した。得られたポリマー溶液を、以下の条件で GPC-MALS (ポンプ: 株式会社島津製作所製 LC-20AD、カラムオープン: 株式会社島津製作所製 SIL-20AXHT、カラム: 昭和電工株式会社製; Shodex (登録商標) KF-806M $\phi 8.0\text{ mm} \times 30\text{ cm}$ 2 本を直列に接続、示差屈折率計 (RI): Wyatt Technology 社製; Optilab rEX、多角度光散乱検出器 (MALS): Wyatt Technology 社製; DAWN HeLEOS) に注入して測定した。注入したポリマー溶液は、 $27 \sim 43$ 分間の範囲でカラムから溶出した。

カラム温度 : 50°C

検出器温度 : 23°C

溶媒 : 0.1 M 塩化リチウム添加 NMP

流速 : $0.5\text{ mL}/\text{min}$

注入量 : 0.3 mL

[0054] RI から得られた、溶出時間 t_i のときのポリマー濃度 c_i と、MALS から得られた、溶出時間 t_i のときの過剰レーリー比 R_{θ_i} から、 $\sin^2(\theta/2)$ と $(K \times c_i / R_{\theta_i})^{1/2}$ とのプロットを行い (Berry plot 又は Zimm plot; 下記式 3)、その近似式の $\theta \rightarrow 0$ の値から、各溶出時間 t_i における絶対分子量 M_{wi} を算出した。ここで、K は光学定数であり、下記式 2 から算出される。なお式 2 における dn/dc は、ポリマー濃度の変化に対するポリマー溶液の屈折率の変化量、すなわち屈折率増分であるが、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーを測定対象とし、か

つ上記の溶媒を用いる場合には、屈折率増分として -0.050 mL/g の値を適用することができる。

$$K = 4 \pi^2 \times n_0^2 \times (dn/dc)^2 / (\lambda^4 \times N_0) \quad \dots \text{(式2)}$$

n_0 : 溶媒の屈折率

dn/dc : 屈折率増分

λ : 入射光の真空中での波長

N_0 : アボガドロ数

[0055] また、各溶出時間 t_i における回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の値は、下記式3の傾きから算出した。

$$(K \times c_i / R_{\theta_i})^{1/2} = M_{w_i}^{-1/2} \{ 1 + 1/6 (4 \pi n_0 / \lambda)^2 \langle S^2 \rangle \sin^2(\theta/2) \} \quad \dots \text{(式3)}$$

式3から算出される、各溶出時間 t_i における絶対分子量 M_{w_i} を x 軸にとって、かつ、各溶出時間 t_i における回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を y 軸にとってプロットし、検出器の測定範囲内となるように分子量 $14 \text{ 万} \sim 100 \text{ 万 Da}$ の範囲で、式1で近似して、多孔質膜を構成するポリマーについての a の値及び b の値を求めた。なお、近似は式1を両対数グラフとし、最小二乗法を適用して直線近似した。

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = b M_w^a \quad \dots \text{(式1)}$$

[0056] (i) 分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂の形状

(i) で、検出器にさらに粘度検出器: Wyatt Technology 社製 VISCOSTAR (登録商標) を用いた以外は (i) と同様にして測定を行い、各溶出時間 t_i における固有粘度 $[\eta_i]$ の値を読み取った。(i) で求めた各溶出時間 t_i における絶対分子量 M_{w_i} を x 軸に、固有粘度 $[\eta_i]$ を y 軸にとってプロットし、検出器の測定範囲内となるように分子量 $14 \text{ 万} \sim 100 \text{ 万 Da}$ の範囲で、下記式6 (Mark-Houwink Plot) で近似して、式6における e および f の値を求めた。なお、近似は式6を両対数グラフとし、最小二乗法を適用して直線近似した。

$$[\eta] = e M_w^f \quad \dots \text{(式6)}$$

式1、式6に多孔質膜又は複合膜の構成するポリマーの重量平均分子量を代入し、得られた回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ および固有粘度 $[\eta]$ を式4および式5に代入して β 値を求めた。 β 値が0.25~0.75の場合を星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂とし、 β 値が1.1~1.75の場合をランダム分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂と判定した。なお、直鎖ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、ソルベイ社製 *Solef* (登録商標) 1015を測定した結果、回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ および固有粘度 $[\eta]$ は $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 0.020 \times M_w^{0.58}$ 、 $[\eta] = 0.065 \times M_w^{0.65}$ であった。直鎖ポリフッ化ビニリデン系樹脂の値として、本値を適用することができる。

$g^\beta = \text{分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂の固有粘度} / \text{直鎖ポリフッ化ビニリデン系樹脂の固有粘度} \quad \dots \text{ (式4)}$

$g = \langle \text{分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂の } S^2 \rangle / \langle \text{直鎖ポリフッ化ビニリデン系樹脂の } S^2 \rangle \quad \dots \text{ (式5)}$

[0057] (iii) ポリフッ化ビニリデン系樹脂の結晶化度

ポリフッ化ビニリデン系樹脂を約5~10mg程度採取し、DSC (株式会社日立ハイテクサイエンス製; DSC6200) にセットして室温から300℃まで5℃/分で上昇させたとき、100~190℃の範囲に見られる吸熱ピークをポリフッ化ビニリデン系樹脂の融解熱と見なした。該熱量を、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の完全結晶融解熱量である104.6 J/gで除して、百分率としてポリフッ化ビニリデン系樹脂の結晶化度を算出した。

[0058] (iv) 多孔質膜又は複合膜の分画分子量

多孔質膜の形状が平膜状の場合には、有効膜面積30cm²に対して評価を行った。また、多孔質膜の形状が中空糸状の場合には、有効膜面積14cm²に対して評価を行った。なお、多孔質膜に加えて支持体を備える複合膜については、支持体を含めた複合膜全体について評価を行った。評価には、下記各種のデキストランを用いた。

デキストラン f1~f4 (Fluka製; 重量平均分子量がそれぞれ1,500Da、6,000Da、15,000~25,000Da、40,0

00Da)

デキストラン a 1 及び a 2 (アルドリッチ製; 重量平均分子量がそれぞれ 60, 000Da、20, 000Da)

デキストラン a 3 及び a 4 (アルドリッチ製分子量標準物質; 重量平均分子量がそれぞれ 5, 200Da、150, 000Da)

デキストラン a 5 ~ a 7 (アルドリッチ製分子量標準物質; 重量平均分子量がそれぞれ 1, 300Da、12, 000Da、50, 000Da)

[0059] デキストラン f 1 ~ f 4、並びに、デキストラン a 1 及び a 2 をそれぞれ 500ppm ずつ蒸留水に混合して、デキストラン水溶液 1 を調製した。調製したデキストラン水溶液 1 を多孔質膜に 10kPa で供給して、クロスフロー線速度 1.1m/s でクロスフローろ過し、ろ液をサンプリングした。デキストラン水溶液 1、及び、サンプリングしたろ液を、GPC (GPC 装置: 東ソー株式会社製 HLC-8320、カラム: 東ソー株式会社製; TSKgel (登録商標) G3000PW ϕ 7.5mm \times 30cm 1本及び東ソー製; TSKgel (登録商標) α -M ϕ 7.8mm \times 30cm 1本を直列に接続、RI: 東ソー製; HLC (登録商標) -8320) に注入して測定した。注入したデキストランは 26~42 分間の範囲でカラムから溶出した。

カラム温度 : 40°C

検出器温度 : 40°C

溶媒 : 0.5M 硝酸リチウム添加 50 体積% メタノール水溶液

流速 : 0.5mL/min

注入量 : 0.1mL

[0060] 各溶出時間 t_i において、ろ液とデキストラン水溶液 1 との示差屈折率の値から除去率を算出した。また、デキストラン a 3 及び a 4 をそれぞれ 500ppm ずつ蒸留水に混合して、デキストラン水溶液 2 を調製した。さらに、デキストラン a 5 ~ a 7 をそれぞれ 500ppm ずつ蒸留水に混合して、デキストラン水溶液 3 を調製した。これらデキストラン水溶液 2 及び 3 を、デ

キストラン水溶液 1 と同じ条件で G P C に注入して測定し、各溶出時間 t_i における分子量を算出する、検量線を作成した。作成した検量線から、各溶出時間 t_i における除去率を、各分子量における除去率に換算し、除去率が 90 % となる最小の分子量を、評価対象である多孔質膜の分画分子量とした。

[0061] (v) 多孔質膜の平均表面孔径

多孔質膜の表面を S E M (株式会社日立ハイテクノロジーズ製 ; S - 5 5 0 0) を用いて、3 万 ~ 1 0 万倍の倍率で観察し、無作為に選択した孔 3 0 0 個の面積をそれぞれ測定した。各孔の面積から、孔が円であったと仮定したときの直径を孔径としてそれぞれ算出し、それらの平均値を表面平均孔径とした。

[0062] (v i) 多孔質膜又は複合膜の純水透水性

多孔質膜が平膜状の場合には、有効膜面積 30 cm^2 に対して評価を行った。また、多孔質膜が中空糸状の場合には、有効膜面積 14 cm^2 に対して評価を行った。多孔質膜に、温度 25°C 、ろ過差圧 10 kPa の条件で、1 時間にわたって蒸留水を送液して全量ろ過し、得られた透過水量 (m^3) を測定し、単位時間 (h) 及び単位膜面積 (m^2) 当たりの数値に換算し、さらに圧力 (50 kPa) 換算して算出した。なお、多孔質膜に加えて支持体を備える複合膜については、支持体を含めた複合膜全体について評価を行った。

[0063] (v i i) ポリマー溶液の吸光度

ポリマー溶液を光路長 10 mm のポリスチレン製セルに入れて、吸光度計 (株式会社島津製作所製 ; U V - 2 4 5 0) にセットし、波長 500 nm における吸光度を測定した。

[0064] (v i i i) ポリマー溶液の原料

実施例及び比較例で用いたポリマー溶液の原料を、以下にまとめる。

分岐ポリフッ化ビニリデン (以下、「分岐 P V D F」) 1 (ソルベイ社製 ; S o l e f (登録商標、以下同様) 9 0 0 9、重量平均分子量 18 万 Da 、結晶化度 44% 、熔融粘度 3 kP 、上記式 1 における $a = 0.33$ かつ $b = 0.42$ 、星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂 ($\beta = 0.42$))

分岐PVDF 2 (ソルベイ社製; Solef 460、重量平均分子量73万Da、結晶化度38%、熔融粘度26kP、上記式1における $a=0.31$ かつ $b=0.47$ 、ランダム分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂($\beta=1.33$))

分岐PVDF 3 (ソルベイ社製; Solef 9007、重量平均分子量15万Da、結晶化度45%、熔融粘度2kP、上記式1における $a=0.33$ かつ $b=0.42$ 、星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂($\beta=0.43$))

直鎖ポリフッ化ビニリデン (以下、「直鎖PVDF」) 1 (アルケマ社製 Kynar (登録商標) 710、重量平均分子量18万Da、結晶化度49%、熔融粘度6kP、上記式1における $a=0.42$ かつ $b=0.16$)

直鎖PVDF 2 (ソルベイ社製; Solef 1015、重量平均分子量33万Da、結晶化度48%、熔融粘度22kP、上記式1における $a=0.65$ かつ $b=0.065$)

直鎖PVDF 3 (株式会社クレハ製; KF1300、重量平均分子量35万Da)

NMP (三菱ケミカル株式会社製)

セルロースアセテート (以下、「CA」) (株式会社ダイセル製; LTR-35)

セルロースアセテートプロピオネート (以下、「CAP」) (イーストマンケミカル社製; CAP482-0.5)

ポリビニルピロリドン (以下、「PVP」) (BASF社製; K17)

[0065] (実施例1)

25質量%の分岐PVDF 1と、75質量%の直鎖PVDF 1とを混合して「PVDF」として、NMP等を加えて120℃で4時間攪拌し、表1に示す組成比のポリマー溶液を調製した。25℃まで放冷したポリマー溶液の吸光度は、0.1であった。

次いで、密度0.42g/cm³のポリエステル繊維製不織布を支持体とし

て、その表面に、調製したポリマー溶液を、バーコーター（膜厚2 m i l）を用いて10 m / m i nで均一に塗布した。ポリマー溶液を塗布した支持体を塗布から3秒後に、6℃の蒸留水に60秒間浸漬させて凝固させ、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表1及び図1に示す。上記式1におけるaの値は0.40、bの値は0.19であり、分離性能の指標である分画分子量と、透過性能の指標である純水透水性とは、いずれも優れた値を示した。

[0066] （実施例2）

25質量%の分岐P V D F 2と、75質量%の直鎖P V D F 1とを混合して「P V D F」として、NMP等を加えて120℃で4時間攪拌し、表1に示す組成比のポリマー溶液を調製し、25℃まで放冷した。ポリマー溶液の吸光度は、0.3であった。

次いで、蒸留水の温度を15℃に変更した以外は実施例1と同様にして、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表1及び図1に示す。上記式1におけるaの値は0.40、bの値は0.18であり、分画分子量と純水透水性とは、いずれも優れた値を示した。

[0067] （実施例3）

25質量%の分岐P V D F 3と、75質量%の直鎖P V D F 1とを混合して「P V D F」として、NMP等を加えて120℃で4時間攪拌し、表1に示す組成比のポリマー溶液を調製し、25℃まで放冷した。ポリマー溶液の吸光度は、0.04であった。

次いで、蒸留水の温度を30℃に変更した以外は実施例1と同様にして、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表1及び図1に示す。上記式1におけるaの値は0.41、bの値は0.18であり、分画分子量と純水透水性とは、いずれも優れた値を示した。

[0068] (実施例4)

25質量%の分岐PVDF2と、75質量%の直鎖PVDF2とを混合して「PVDF」として、NMP等を加えて120℃で4時間攪拌し、表1に示す組成比のポリマー溶液を調製し、25℃まで放冷した。ポリマー溶液の吸光度は、0.4であった。

次いで、蒸留水の温度を15℃に変更した以外は実施例1と同様にして、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表1及び図1に示す。上記式1におけるaの値は0.41、bの値は0.18であり、分画分子量と純水透水性とは、いずれも優れた値を示した。

[0069] (実施例5)

分岐PVDF2を「PVDF」として、NMP等を加えて120℃で4時間攪拌し、表2に示す組成比のポリマー溶液を調製した。25℃まで放冷したポリマー溶液の吸光度は、0.7であった。

次いで、蒸留水の温度を30℃に変更した以外は実施例1と同様にして、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表2及び図1に示す。上記式1におけるaの値は0.36、bの値は0.27であった。上記式4における β の値は1.21であり、多孔質膜が含むポリマーはランダム分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂と判定された。分画分子量と純水透水性とは、いずれも優れた値を示した。

[0070] (実施例6)

分岐PVDF2に代えて分岐PVDF1を用いた以外は実施例5と同様にして、表2に示す組成比のポリマー溶液を調製した。25℃まで放冷したポリマー溶液の吸光度は、0.09であった。

次いで、蒸留水の温度を15℃に変更した以外は実施例1と同様にして、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表2及び図1に示す。上記式1にお

ける a の値は 0.37、 b の値は 0.28 であった。上記式 4 における β の値は 0.63 であり、多孔質膜が含むポリマーは星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂と判定された。分画分子量と純水透水性とは、いずれも優れた値を示した。

[0071] (実施例 7)

分岐 P V D F 2 に代えて分岐 P V D F 3 を用い、C A に代えて C A P を用いた以外は実施例 5 と同様にして、表 2 に示す組成比のポリマー溶液を調製した。25℃まで放冷したポリマー溶液の吸光度は、0.07 であった。

次いで、蒸留水の温度を 20℃に変更した以外は実施例 1 と同様にして、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表 2 及び図 1 に示す。上記式 1 における a の値は 0.37、 b の値は 0.28 であり、分画分子量と純水透水性とは、いずれも優れた値を示した。

[0072] (実施例 8)

38質量%の直鎖 P V D F 3 と、62質量%の γ -ブチロラク톤を混合し、160℃で溶解して、製膜原液を調製した。この製膜原液を、85質量% γ -ブチロラク톤水溶液を中空部形成液体として随伴させながら二重管口金から吐出した。吐出した製膜原液を、口金の 30mm 下方に設置した温度 20℃の 85質量% γ -ブチロラク톤水溶液が入った冷却浴中で凝固させて、球状構造を有する中空糸状の支持体を作製した。

分岐 P V D F 2 に代えて分岐 P V D F 3 を用いた以外は実施例 5 と同様にして、ポリマー溶液を調製した。25℃まで放冷したポリマー溶液の吸光度は、0.07 であった。

次いで、上記の中空糸状の支持体の外表面に、ポリマー溶液を、10m/min で均一に塗布した(厚み 50 μ m)。ポリマー溶液を塗布した支持体を塗布から 1 秒後に、15℃の蒸留水に 10 秒浸漬させて凝固させ、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表 2 及び図 1 に示す。また、得られ

た多孔質膜をSEMで観察した拡大画像を図2および図3に示す。なお、図2は得られた多孔質膜の表面画像（6万倍）であり、図3は得られた多孔質膜の断面画像（1万倍）である。上記式1におけるaの値は0.37、bの値は0.28であり、分画分子量と純水透水性とは、いずれも優れた値を示した。

[0073] （比較例1）

直鎖PVDF2を「PVDF」として、NMPを加えて120℃で4時間攪拌し、表3に示す組成比のポリマー溶液を調製した。25℃まで放冷したポリマー溶液の吸光度は、0.01であった。

次いで、蒸留水の温度を25℃に変更した以外は実施例1と同様にして、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表3及び図1に示す。上記式1におけるaの値は0.42、bの値は0.16であり、分画分子量と純水透水性とは、いずれも実施例の結果と比較して劣るものであった。

[0074] （比較例2）

直鎖PVDF2に代えて分岐PVDF2を用いた以外は比較例1と同様にして、表3に示す組成比のポリマー溶液を調製した。25℃まで放冷したポリマー溶液の吸光度は、0.1であった。

次いで、蒸留水の温度を40℃に変更した以外は実施例1と同様にして、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表3及び図1に示す。上記式1におけるaの値は0.31、bの値は0.47であった。上記式4におけるβの値は1.33であり、多孔質膜が含むポリマーはランダム分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂と判定された。分画分子量と純水透水性とは、いずれも実施例の結果と比較して劣るものであった。

[0075] （比較例3）

分岐PVDF3に代えて直鎖PVDF1を用いた以外は実施例8と同様にして、表3に示す組成比のポリマー溶液を調製した。25℃まで放冷したポ

リマー溶液の吸光度は、0.03であった。

次いで、実施例8と同様にして、中空糸状の支持体の外表面に、ポリマー溶液を塗布して凝固させ、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。

得られた多孔質膜を評価した結果を、表3及び図1に示す。また、得られた多孔質膜をSEMで観察した拡大画像を図4および図5に示す。なお、図4は得られた多孔質膜の表面画像（10万倍）であり、図5は得られた多孔質膜の断面画像（1万倍）である。上記式1におけるaの値は0.43、bの値は0.17であり、分画分子量と純水透水性とは、いずれも実施例の結果と比較して劣るものであった。

[0076]

[表1]

表1

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリマー溶液組成比	-	PVDF/CA/NMP =12/2.5/85.5	PVDF/CA/NMP =12/5/83	PVDF/CAP/NMP =12/7/81	PVDF/CA/NMP =12/7/81
PVDF組成比	質量%	分岐PVDF1/直鎖PVDF1 =25/75	分岐PVDF2/直鎖PVDF1 =25/75	分岐PVDF3/直鎖PVDF1 =25/75	分岐PVDF2/直鎖PVDF2 =25/75
非溶媒温度	°C	6	15	30	15
式1におけるa値	-	0.40	0.40	0.41	0.41
式1におけるb値	-	0.19	0.18	0.18	0.18
ポリマー溶液の吸光度	-	0.1	0.3	0.04	0.4
平均孔径	nm	13	12	16	10
分画分子量	Da	78000	65000	130000	33000
純水透水性	m ³ /m ² /hr	0.59	0.54	0.60	0.28

[0077] [表2]

表2

	単位	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ポリマー溶液組成比	-	PVDF/CA/NMP =12/7/81	PVDF/CA/NMP =12/7/81	PVDF/CAP/NMP =12/7/81	PVDF/CA/NMP =12/7/81
PVDF組成比	質量%	分岐PVDF2 =100	分岐PVDF1 =100	分岐PVDF3 =100	分岐PVDF3 =100
非溶媒温度	°C	30	15	20	15
式1におけるa値	-	0.36	0.37	0.37	0.37
式1におけるb値	-	0.27	0.28	0.28	0.28
ポリマー溶液の吸光度	-	0.7	0.09	0.07	0.07
平均孔径	nm	15	9	11	10
分画分子量	Da	120000	32000	55000	31000
純水透水性	m ³ /m ² /hr	0.65	0.41	0.49	0.37

[0078] [表3]

表3

	単位	比較例1	比較例2	比較例3
ポリマー溶液組成比	-	PVDF/NMP =20/80	PVDF/NMP =20/80	PVDF/CA/NMP =12/7/81
PVDF組成比	質量%	直鎖PVDF2=100	分岐PVDF2=100	直鎖PVDF1=100
非溶媒温度	°C	25	40	15
式1におけるa値	-	0.42	0.31	0.43
式1におけるb値	-	0.16	0.47	0.17
ポリマー溶液の吸光度	-	0.01	0.1	0.03
平均孔径	nm	10	18	20
分画分子量	Da	37000	170000	200000
純水透水性	m ³ /m ² /hr	0.05	0.40	0.21

[0079] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2018年12月26日出願の日本特許出願（特願2018-242771）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーを含み、
前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含み、
GPC-MALS（多角度光散乱検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフ）で測定した回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ とポリマーの絶対分子量 M_w から、
下記式1で近似して決定される、前記ポリマーについての a の値が、 $0.32 \sim 0.41$ であり、かつ、 b の値が、 $0.18 \sim 0.42$ である、多孔質膜。
$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = b M_w^a \quad \dots \text{(式1)}$$
- [請求項2] 前記ポリマーが、親水性樹脂を含む、請求項1に記載の多孔質膜。
- [請求項3] 三次元網目構造を有する、請求項1又は2に記載の多孔質膜。
- [請求項4] 前記分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂が星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂である、請求項1～3のいずれか1項に記載の多孔質膜。
- [請求項5] 前記分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂を15～100質量%含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の多孔質膜。
- [請求項6] 前記多孔質膜の平均表面孔径が3～16nmである、請求項1～5のいずれか1項に記載の多孔質膜。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の多孔質膜と、他の層と、を備え、
前記多孔質膜が、表面部に配置されている、複合膜。
- [請求項8] 前記他の層が、支持体である、請求項7に記載の複合膜。
- [請求項9] 分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーを溶媒に溶解させて、ポリマー溶液を得る、ポリマー溶液調製工程（A）と、
前記ポリマー溶液を非溶媒中で凝固させて、多孔質膜を形成する、多孔質膜形成工程（B）と、を備え、

GPC-MALS（多角度光散乱検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフ）で測定した回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ とポリマーの絶対分子量 M_w から、

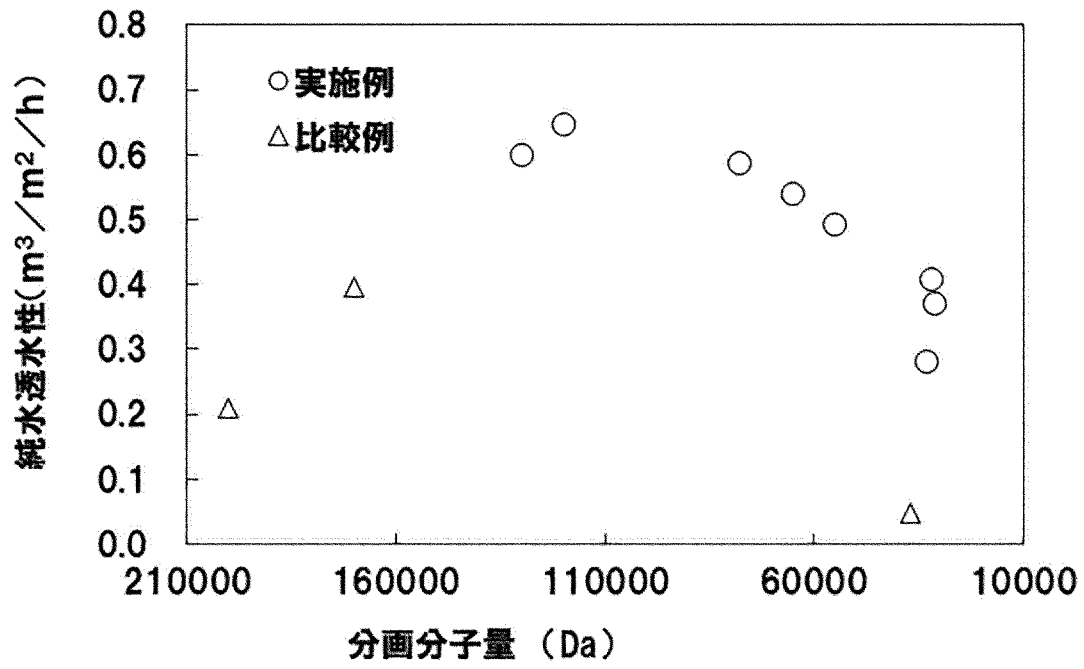
下記式 1 で近似して決定される、前記ポリマーについての a の値が、 $0.32 \sim 0.41$ であり、かつ、 b の値が、 $0.18 \sim 0.42$ である、多孔質膜の製造方法。

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = b M_w^a \quad \dots \text{(式 1)}$$

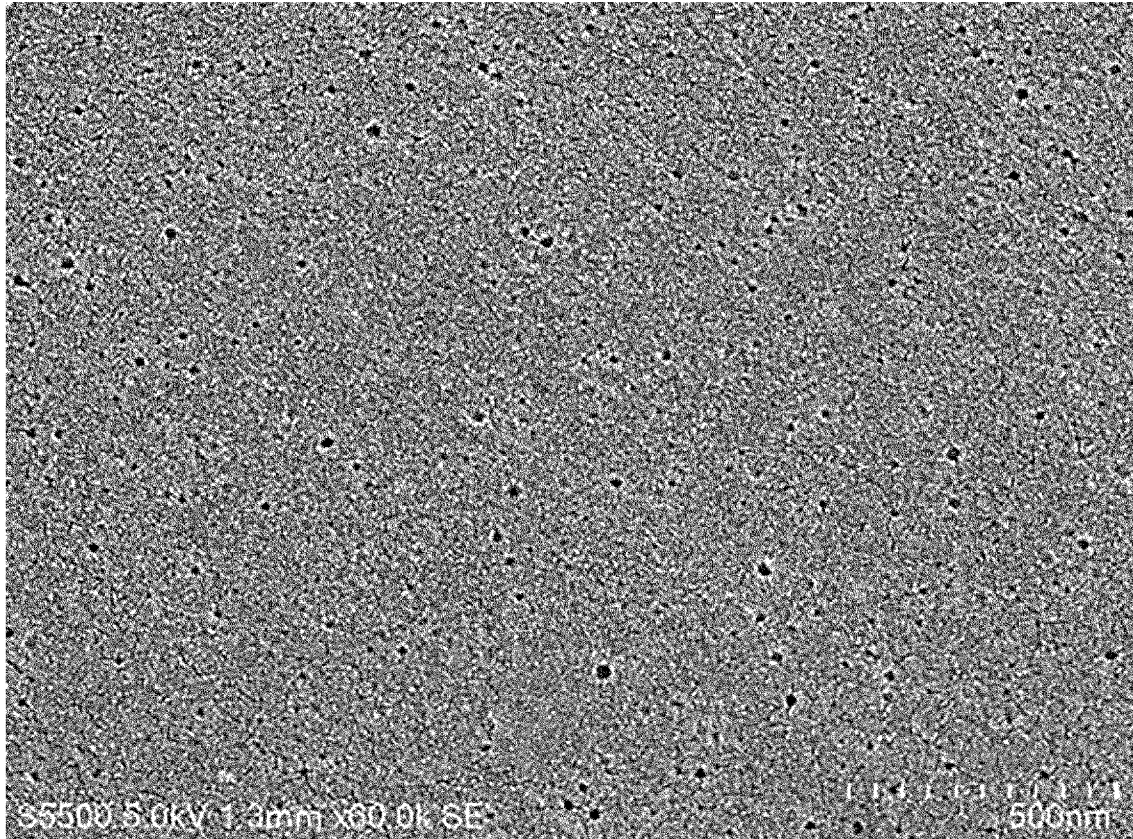
[請求項10] 前記ポリマー溶液調製工程（A）に供するポリフッ化ビニリデン系樹脂の結晶化度が、35%以上である、請求項9に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項11] 前記ポリマー溶液調製工程（A）に供する分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂が星型分岐ポリフッ化ビニリデン系樹脂である、請求項9又は10に記載の多孔質膜の製造方法。

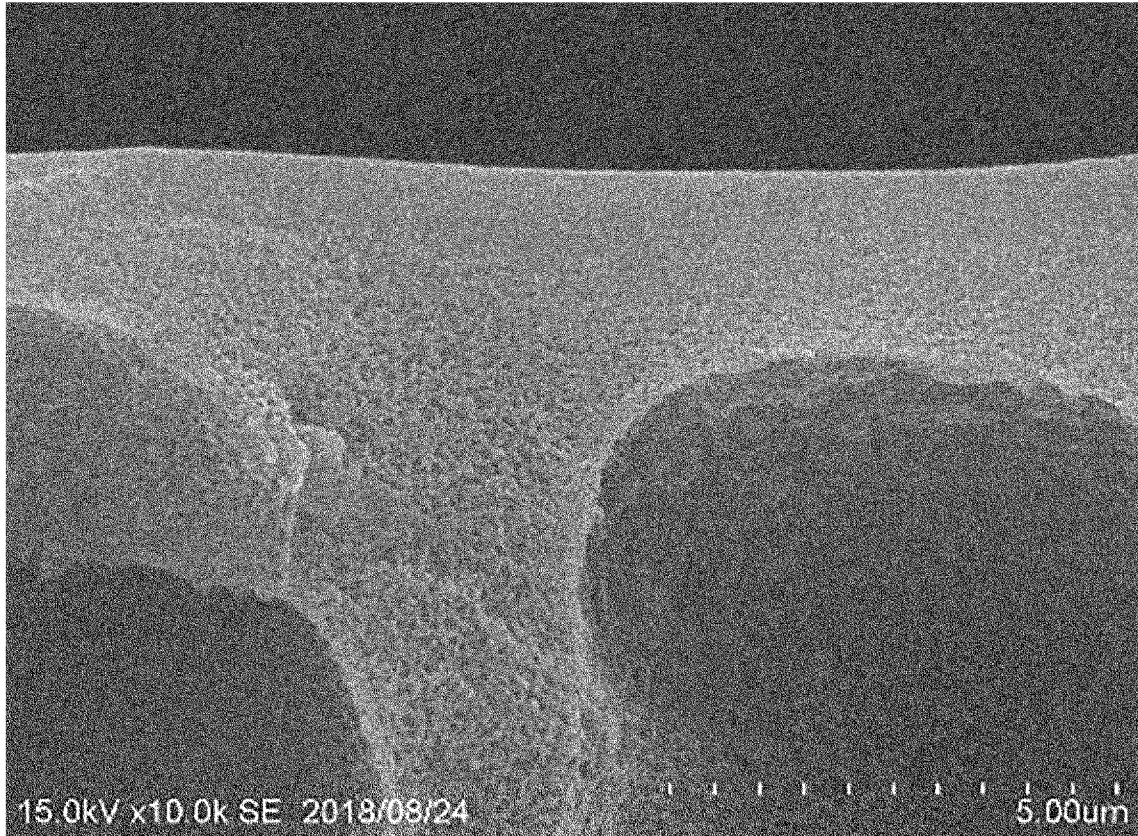
[図1]



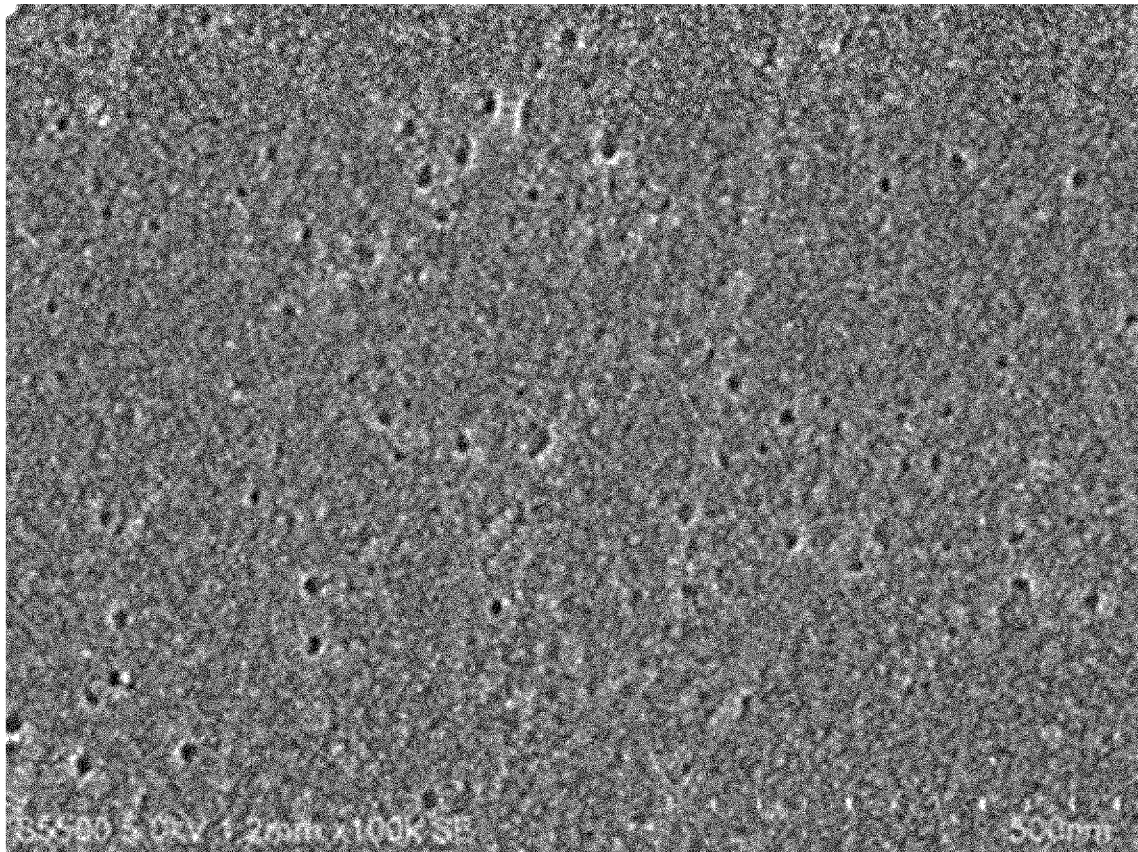
[図2]



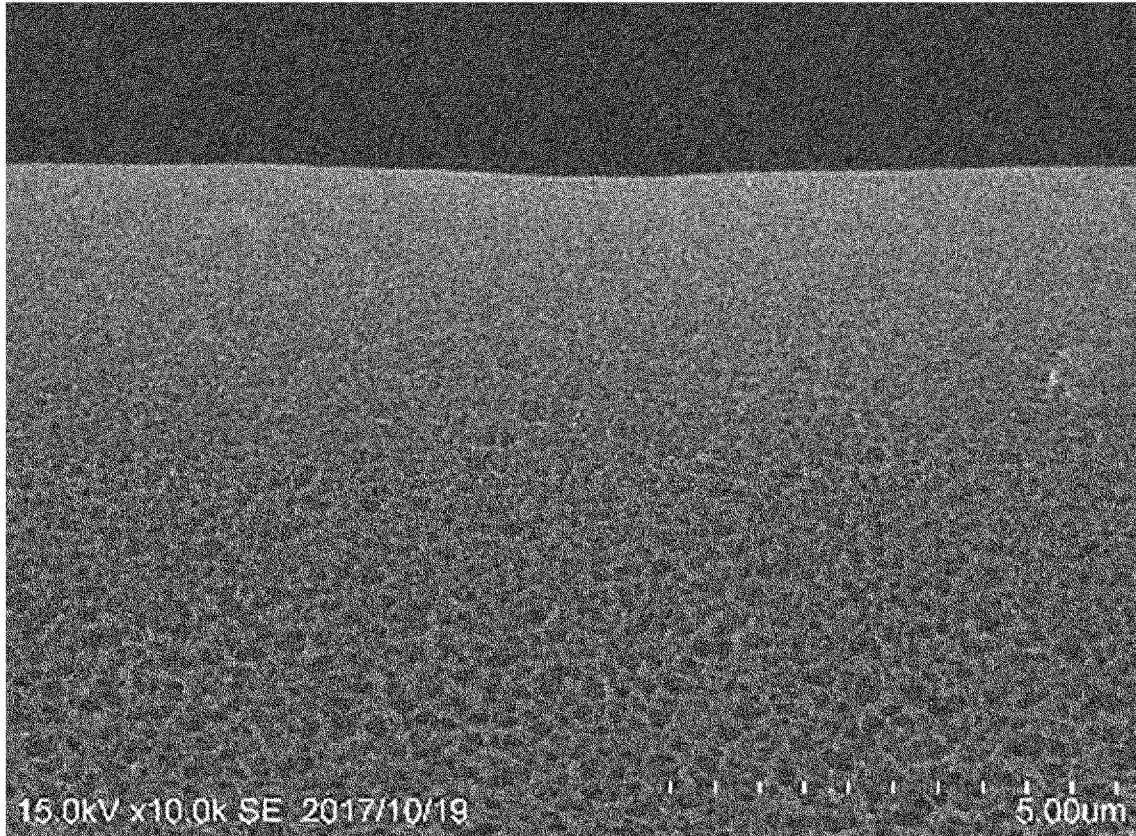
[圖3]



[圖4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/34(2006.01)i; C08J 9/26(2006.01)i FI: C08J9/26 102; B01D71/34; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; C08J9/26 CEW 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) C08J9/00-9/42; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/34 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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 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	JP 2016-510688 A (ARKEMA INC.) 11.04.2016 (2016-04-11) claims 3, 5, 10, 12, paragraphs [0013], [0019]-[0034], [0042]-[0053], [0056]-[0062], tables 1-5	1-3, 5-10
A	WO 2010;032303 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 25.03.2010 (2010-03-25)	1-11
A	WO 2014/142311 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 18.09.2014 (2014-09-18)	1-11
A	JP 2010-526885 A (ARKEMA INC.) 05.08.2010 (2010-08-05)	1-11
A	WO 2015/133364 A1 (JNC CORPORATION) 11.09.2015 (2015-09-11)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 "I" 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 12 March 2020 (12.03.2020)		Date of mailing of the international search report 24 March 2020 (24.03.2020)
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 REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050576

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 2014-76446 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 01.05.2014 (2014-05-01)	1-11
A	JP 2013-20246I A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 07.10.2013 (2013-10-07)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050576

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-510688 A	11 Apr. 2016	US 2016/0008772 A1 claims 3, 5, 10, 12, paragraphs [0017]- [0065], tables 1-5 EP 2964370 A1 CN 105008029 A KR 10-2015-0124998 A	
WO 2010/032808 A1	25 Mar. 2010	US 2011/0226689 A1 EP 2332639 A1 CN 102159305 A KR 10-2011-0063547 A	
WO 2014/142311 A1	18 Sep. 2014	US 2016/0038884 A1 EP 2974786 A1 KR 10-2015-0128976 A CN 105209162 A	
JP 2010-526885 A	05 Aug. 2010	US 2016/0038884 A1 EP 2974786 A1 KR 10-2015-0128976 A CN 105209162 A	
WO 2015/133364 A1 JP 2014-76446 A	11 Sep. 2015 01 May 2014	TW 201536406 A JP 2013-75294 A US 2009/0101600 A1 WO 2007/119850 A1 EP 2008706 A1 KR 10-2008-0089476 A CN 101426566 A CN 102343223 A	
JP 2013-202461 A	07 Oct. 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/34(2006.01)i; C08J 9/26(2006.01)i FI: C08J9/26 102; B01D71/34; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; C08J9/26 CEW		
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）） C08J9/00-9/42; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/34 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）		
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 2016-510688 A（アーケマ・インコーポレイテッド）11.04.2016（2016-04-11） 請求項3, 5, 10, 12, [0013], [0019]-[0034], [0042]-[0053], [0056]-[0062], 表 1-5	1-3, 5-10
A	WO 2010/032808 A1（東レ株式会社）25.03.2010（2010-03-25）	1-11
A	WO 2014/142311 A1（三菱レイヨン株式会社）18.09.2014（2014-09-18）	1-11
A	JP 2010-526885 A（アーケマ・インコーポレイテッド）05.08.2010（2010-08-05）	1-11
A	WO 2015/133364 A1（JNC株式会社）11.09.2015（2015-09-11）	1-11
A	JP 2014-76446 A（旭化成ケミカルズ株式会社）01.05.2014（2014-05-01）	1-11
A	JP 2013-202461 A（旭化成ケミカルズ株式会社）07.10.2013（2013-10-07）	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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 12.03.2020	国際調査報告の発送日 24.03.2020	
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） 福井 弘子 4F 5814 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

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/JP2019/050576

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-510688	A	11.04.2016	US	2016/0008772	A1	
					Claims 3, 5, 10, 12, [0017]-[0065], TABLE 1-5		
				EP	2964370	A1	
				CN	105008029	A	
				KR	10-2015-0124998	A	

WO	2010/032808	A1	25.03.2010	US	2011/0226689	A1	
				EP	2332639	A1	
				CN	102159305	A	
				KR	10-2011-0063547	A	

WO	2014/142311	A1	18.09.2014	US	2016/0038884	A1	
				EP	2974786	A1	
				KR	10-2015-0128976	A	
				CN	105209162	A	

JP	2010-526885	A	05.08.2010	US	2016/0038884	A1	
				EP	2974786	A1	
				KR	10-2015-0128976	A	
				CN	105209162	A	

WO	2015/133364	A1	11.09.2015	TW	201536406	A	

JP	2014-76446	A	01.05.2014	JP	2013-75294	A	
				US	2009/0101600	A1	
				WO	2007/119850	A1	
				EP	2008706	A1	
				KR	10-2008-0089476	A	
				CN	101426566	A	
				CN	102343223	A	

JP	2013-202461	A	07.10.2013	(ファミリーなし)			
