(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
2014 年 11 月 13 日 (13.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/181762 A1

(51) 国際特許分類：
B01D 71/26 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
C08J 9/28 (2006.01)
C08J 9/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2014/062126

(22) 国際出願日： 2014 年 5 月 2 日 (02.05.2014)

(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 2013-097632 2013 年 5 月 7 日 (07.05.2013) JP
特願 2013-097635 2013 年 5 月 7 日 (07.05.2013) JP

(71) 出願人：帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]；〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号 Osaka (JP).

(72) 発明者：古谷 幸治 (FURUYA, Kouji)；〒7918044 愛媛県松山市西垣生町2345番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 大野 隆央 (OHNO, Takao)；〒7918044 愛媛県松山市西垣生町2345番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).

(74) 代理人：為山 太郎 (TAMEYAMA, Taro)；〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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：
– 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BASE FOR LIQUID FILTERS

(54) 発明の名称：液体フィルター用基材

(57) Abstract: A base for liquid filters, which is formed of a polyolefin microporous membrane that has a water permeability of 1.21-2.90 ml/min·cm², a bubble point of 0.40-0.65 MPa, and a compressibility of less than 15%.

(57) 要約：ポリオレフィン微多孔膜からなり、前記ポリオレフィン微多孔膜の透水性能が1.21～2.90ml/min・cm²であり、前記ポリオレフィン微多孔膜のバブルポイントが0.40~0.65MPaであり、前記ポリオレフィン微多孔膜の圧縮率が15%未満である、液体フィルター用基材。

WO 2014/181762 A1

明　細　書

発明の名称　:液体フィルター用基材

技術分野

[0001] 本発明は、液体フィルター用基材に関する。

背景技術

[0002] 近年、ますます電子機器の小型、高性能化が進んでおり、特にパーソナルコンピューター、スマートフォンを代表とするデジタル機器、携帯端末は飛躍的な進化を遂げている。それを牽引、サポートするさまざまな技術の中でも、半導体産業の技術革新が大きな役割を果たしているのは周知の事実である。近年の半導体産業において、配線パターン寸法は２０ｎｍを下回る領域での開発競争となっており、各社最先端製造ラインの構築を急いでいる。

[0003] リソグラフイ工程は、半導体部品製造にてパターンを形成する工程である。近年のパターン微細化と共に、リソグラフイ工程で使用する薬液そのものの性状のみならず、ウエハー上へ塗布するまでの薬液の取扱いも、非常に高度な技術が要求されるようになってきている。

[0004] 高度に調製された薬液はウエハー上へ塗布する直前に緻密なフィルターで濾過され、パターン形成や歩留りに大きな影響を与えるパーティクルが除去される。最先端の２０ｎｍを下回るパターン形成においては、約１０ｎｍ未満のパーティクルを捕集できることが要求され、フィルターメーカー各社は、精力的に開発を進めているところである。

[0005] また、これまでの先端領域である２０ｎｍを超える配線パターン寸法の領域 (例えば、３０ｎｍ～１００ｎｍ) においても、配線パターンを形成するために必要な薬液に対する要求として、従来の外部からの微小な混入異物の排除が求められている。さらに、薬液自体の高反応性に伴うゲル化によるゲル状物の排除や、高純度に精製された薬液純度の維持、すなわち薬液の汚染防止も求められるようになつてきた。このような各種配線/《ターン寸法の半導体の製造において、約５０ｎｍ～１ＯＯｎｍのサイズのパーティクルを除

去するニーズがある。

[0006] 一般的に、液体フィルターは、ポリエチレン、ポリテトラフルォロエチレン、ナイロン、ポリプロピレン等の樹脂からなる多孔質膜を基材として、カートリッジ形体に加工されて、使用される。基材は、薬液との相性や捕集性能、処理能力、寿命等の観点から、目的とする用途に応じて使い分けられている。最近では、特に基材由来の溶出物を低減させることが重視されており、基材としてポリエチレン微多孔膜が多く使用されるようになってきている。

[0007] ポリエチレン微多孔膜の代表的な製造方法としては、相分離法や延伸法が挙げられる。相分離法は高分子溶液の相分離現象により細孔を形成する技術であり、例えば特許文献１のような熱により相分離が誘起される熱誘起相分離法や、高分子の溶媒に対する溶解度特性を利用した非溶媒誘起相分離法などがある。また、熱誘起相分離と非溶媒誘起相分離の両方の技術を組み合せたり、さらには延伸により孔構造の形や大きさを調整して、バリエーションを増大させることも可能である。延伸法は、例えば特許文献２～５にあるように、シート状に成形されたポリエチレン原反シートを延伸し、速度、倍率、温度等の延伸条件を調整して、結晶構造中の非晶質部分を引き伸ばし、ミクロフィブリルを形成しながらラメラ層の間に微細孔を形成する方法である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１ :特開平２_２５１５４５号公報

特許文献2 :特開２０１０_０５３２４５号公報

特許文献3 :特開２０１０_２０２８２８号公報

特許文献4 :特開平７_２４６３２２号公報

特許文献5 :特開平１０—２６３３７４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、約５０ｎｍ～１００ｎｍ程度のパーティクルを効率的に捕集しようとすると、逆に液体透過性が悪化する傾向にある。つまり、捕集性能と液体透過性はトレードオフの関係にある。

[001 0] また、液体フィルターの長期の使用において、ポリオレフィン微多孔膜に繰り返し圧力がかかることで、多孔質構造が変化し、液体透過性が徐々に低下していく場合もある。このような長期安定使用の課題を解決するために、例えばポリオレフィン微多孔膜を剛直な構成にすることも考えられるが、そうすると捕集性能や液体透過性にも影響を与えてしまう。また、液体フィルターを長期に使用した場合や、フィルターに加工する際の加熱プレス（接着）等の工程においては、ポリオレフィン微多孔膜が必要以上に潰れてしまい、本来の多孔質構造を維持できず、透水性能が不安定になる問題や、孔の閉塞による濾過圧力の異常上昇等の問題が生じ得る。そのため、液体フィルター―の長期使用時あるいは加工時において、良好な多孔質構造を維持できるポリオレフィン微多孔膜が求められている。

[001 1] そして、特許文献１～５のような従来技術においては、約５０ｎｍ～１００ｎｍ程度のパーティクルに対する捕集性能および液体透過性を優れたものにし、さらに長期の使用において安定した液体透過性も実現させた提案はなされていない。

[001 2] そこで、本発明では、上述した課題を解決すべく、約５０ｎｍ～１００ｎｍ程度のパーティクルに対する優れた捕集性能を有しながら、優れた液体透過性を有し、かつ、長期使用において安定した液体透過性を有する液体フィルター用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

[001 3] 本発明は、上記課題を解決するために、以下の構成を採用する。

１． ポリオレフィン微多孔膜からなり、前記ポリオレフィン微多孔膜の透水性能が１．２１～２．９０ｍｌ／ｍｉｎ'ｃｍ2であり、前記ポリオレフィン微多孔膜のバブルポイントが０．４０～０．６５ＭＰａであり、前記ポ

リオレフィン微多孔膜の圧縮率が１５％未満である、液体フィルター用基材。

２．　前記ポリオレフィン微多孔膜は、１３０℃で１時間熱処理を行った後の幅方向の熱収縮率が２０％以上である、上記１に記載の液体フィルター用基材。

３．　前記ポリオレフィン微多孔膜の厚さが７～１６μｍである、上記１または２に記載の液体フィルター用基材。

４．　前記ポリオレフィン微多孔膜は、孔閉塞温度が１４０℃よりも高いものである、上記１～３のいずれかに記載の液体フィルター用基材。

５．　前記ポリオレフィン微多孔膜の空孔率が５０～６０％である、上記１～４のいずれかに記載の液体フィルター用基材。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、約５０ｎｍ～１００ｎｍ程度のパーティクルに対する優れた捕集性能を有しながら、優れた液体透過性を有し、かつ、長期使用において安定した液体透過性を有する液体フィルター用基材を提供することができる。

発明を実施するための形態

[001 5] 以下に、本発明の実施の形態について順次説明するが、これらの説明及び実施例は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。なお、本明細書全体において、数値範囲で「～」を用いた場合、各数値範囲にはその上限値と下限値を含むものとする。また、ポリオレフィン微多孔膜に関し、「長手方向」とは、長尺状に製造されるポリオレフィン微多孔膜の長尺方向を意味し、「幅方向」とは、ポリオレフィン微多孔膜の長手方向に直交する方向を意味する。以下、「幅方向」を「ＴＤ」とも称し、「長手方向」を「ＭＤ」とも称する。

[001 6] [液体フィルター用基材]

本発明の液体フィルター用基材は、ポリオレフィン微多孔膜からなり、前記ポリオレフィン微多孔膜の透水性能が１．２１～２．９０ｍｌ／ｍｉｎ・

ｃｍ$_2$であり、前記ポリオレフィン微多孔膜のバブルボイントが０．４０〜０．６５ＭＰａであり、前記ポリオレフィン微多孔膜の圧縮率が１５％未満である。

このような本発明によれば、約５０ｎｍ〜１ＯＯｎｍ程度のパーティクルに対する優れた捕集性能を有しながら、優れた液体透過性を有し、かつ、長期使用において安定した液体透過性を有する液体フィルター用基材を提供することができる。以下、各構成の詳細について説明する。

[001 7] （透水性能 (水流量））

本発明の液体フィルター用基材であるォレフィン微多孔膜は、流量特性に優れることを特徴とする。当該ォレフィン微多孔膜の９０ｋＰａの差圧下における透水性能は１．２１〜２，９０ｍｌ／ｍｉｎ・ｃｍ^{2}である。ポリオレフィン微多孔膜の透水性能が１．２１ｍｌ／ｍｉｎ・ｃｍ^{2}未満であると、約５０ｎｍ〜１ＯＯｎｍ程度のパーティクル用の液体フィルターとしての十分な透水性能が得られず、液体ろ過の生産性が低下する問題や送液量 (生産性) を維持するためのエネルギー負荷増大の問題等が生じ得る。このような観点では透水性能は１．３５ｍｌ／ｍｉｎ'ｃｍ^{2}以上であることがより好しく、１．４５ｍｌ／ｍｉｎ・ｃｍ^{2}以上であることがさらに好ましい。一方、ポリオレフィン微多孔膜の透水性能が２．９０ｍｌ／ｍｉｎ・ｃ$_{m\ 2}$を超えると、約５０ｎｍ〜１００ｎｍの微小なパーティクルを十分に捕集できず、十分な捕集性能を発現しない問題が生じ得る。このような観点では透水性能は２．８０ｍｌ／ｍｉｎ・ｃｍ^{2}以下であることがより好ましい。

[001 8] （バブルポイント）

本発明の液体フィルター用基材であるポリオレフィン微多孔膜は、約５０ｎｍ〜１００ηｍ程度の微小なパーティクルを高度に捕集することを特徴とする。当該ポリオレフィン微多孔膜のバブルポイントは０．４０ＭＰａ以上である。本発明において、ポリオレフィン微多孔膜のバブルポイントが０．４ＯＭＰａより低いと、上述したような微小なパーティクルを十分に捕集できず、十分な捕集性能を発現しない。このような観点ではバブルボイントは

０．４２ＭＰａ以上であることがより好ましい。一方、ポリオレフイン微多孔膜のバブルポイントが０．６５ＭＰａより高いと、透水性能が著しく不足してしまい、例えば、該ポリオレフイン微多孔膜を基材とするフィルターを介した送液が不安定になる等の問題が生じ得る。このような観点ではバブルポイントは０．６３ＭＰａ以下であることがより好ましく、０．６１ＭＰａであることがさらに好ましい。

[001 9] （圧縮率）

本発明の液体フィルター用基材であるポリオレフィン微多孔膜は、液体フィルターの長期使用時あるいは加工時において良好な多孔質構造を維持できることを特徴とする。当該ポリオレフィン微多孔膜の圧縮率は１５％未満であることが必要であり、１２％以下であることがさらに好ましい。ここで、本発明における圧縮率とは、ポリオレフイン微多孔膜を７０℃の温度下において２ＭＰａで３０秒間プレスした後、２５℃にて３０秒間圧力を解放して放置し、プレス前後の膜厚差とプレス前の膜厚の比から得られる圧縮率である。本発明において、ポリオレフイン微多孔膜の圧縮率が１５％以上であると、液体フィルターの長期使用時あるいは加工時において、ポリオレフイン微多孔膜が必要とする以上に潰れて本来の多孔質構造を維持できず、透水性能が不安定になる問題や、孔の閉塞による濾過圧力の異常上昇等の問題が生じ得る。また、ポリオレフイン微多孔膜の圧縮率が２％以上であれば、液体フィルター用基材として不可欠な多孔質構造が形成される観点から好ましい。

[0020] なお、本発明においては、上述した透水性能、バブルポイントおよび圧縮率を適正な範囲に調整することが必要である。これらの物性を制御する手法としては特に限定されるものではないが、例えばポリオレフィン樹脂の平均分子量、複数のポリオレフイン樹脂を混合して使用する場合はその混合比率、原料中のポリオレフイン樹脂濃度、原料中に複数の溶剤を混合して使用する場合はその混合比率、押出シート状物内部の溶剤を絞り出すための加熱温度、押し圧力、延伸倍率や延伸後の熱処理（熱固定）温度、抽出溶媒への浸

漬時間等の製造条件を調整すること等が挙げられる。特に、以下の製造方法の説明でも示すが、超高分子量ポリエチレンが全ポリエチレン組成物中の質量割合で１３～２７％であること、押出シート状物内に含まれる溶剤の一部を絞り出すために４０～１００℃に加熱しながら好適な押し圧力をかけること、トータルの延伸倍率を４０～１２０倍にすること、あるいは、熱固定温度を１３２～１４３℃にすること等により好適に得られる。

[002 1] （熱収縮率）

本発明の液体フィルター用基材であるポリオレフィン微多孔膜は、１３０℃の温度下で１時間放置した後の幅方向（ＴＤ）の収縮率が２０％以上であることが好ましく、さらに好ましくは２０～３５％であり、２２～３２％であることが特に好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の熱収縮率が２０％以上である場合、ポリオレフィン微多孔膜の加工での熱処理を受ける状況下の搬送において、弛みが発生することなく良好な搬送性を得られやすくなるため好ましい。一方、ポリオレフィン微多孔膜の熱収縮率が３５％以下である場合、ポリオレフィン微多孔膜の加工時に熱処理を受ける状況下の搬送において、蛇行やシワが発生することなく良好な搬送性を得られやすくなるため好ましい。

[0022] （厚み）

本発明の液体フィルター用基材であるポリオレフィン微多孔膜は、薄くても強度に優れており、その厚みは７～１６μｍであることが好ましく、さらに好ましくは８～１５斗ｍである。ポリオレフィン微多孔膜の膜厚が７斗ｍ以上である場合、十分な力学強度が得られやすく、ポリオレフィン微多孔膜の加工時等におけるハンドリング性やフィルターカートリッジの長期使用における耐久性が得られやすくなるため好ましい。一方、厚みが１６μｍ以下である場合、該微多孔膜単膜で十分な透水性能を得られやすくなるばかりでなく、所定の大きさのフィルターカートリッジにおいて、より多くのろ過面積を得られやすくなり、ポリオレフィン微多孔膜の加工時のフィルターの流量設計や構造設計がし易くなるため好ましい。

[0023] 例えば、同じ大きさのハウジングにフィルターカー トリッジを収めることを想定した場合、濾材 (フィルター用基材を含む構成材全体）の厚みが薄いほど、濾材面積を大きくすることができるため、液体フィルターとして好ましい高流量・低ろ過圧力の設計が可能になる。すなわち、液体フィルターとして、同じ流量を維持したい場合にはろ過圧力が低くなり、同じろ過圧力を維持したい場合には流量が高くなるように設計することが可能になる。特に、ろ過圧力が低くなることによって、一旦捕集されたパーティクルが、濾材内部でろ過圧力に継続して曝されることにより、時間の経過とともに濾材内部からろ過液とともに押し出されて漏れ出す確率が著しく低下する。また、ろ過する液体中に溶存するガスが、ろ過前後での圧力差 (ろ過後の圧力低下) によって微小な気泡となって現れる確率が著しく低下する。さらに、薬液等のろ過対象物のろ過歩留が向上することや、それらの品質を長時間に渡って高度に維持する効果も期待できる。

[0024] その一方で、濾材の厚みが薄いほど、濾材の強度や耐久性能が低下するが、例えば、フィルター設計において可能であれば、粗目の高強度支持体と複合化する (例えば、重ね合せて折込む等の加工を行う）ことで補強しながら、耐久性と流量の設計を調整することも可能になる。

[0025] （孔閉塞温度）

本発明の液体フィルター用基材であるポリオレフィン微多孔膜は、孔閉塞温度が１４０℃よりも高いことが好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の孔閉塞温度が１４０℃よりも高い場合、ポリオレフィン微多孔膜の加工時の熱接着工程の高温処理部付近もしくは高温体接触部の付近において、ポリオレフィン微多孔膜の多孔性が失われることなく、透水性能が維持され、加工後においても予定したろ過面積を得られやすくなるため好ましい。

[0026] （空孔率）

本発明の液体フィルター用基材であるポリオレフィン微多孔膜の空孔率は５０～６０％であることが好ましく、より好ましくは５２％～５８％である。該ポリオレフィン微多孔膜の空孔率が５０％以上である場合、透水性能が

良好なものとなる点で好ましい。一方、空孔率が６０％以下である場合、ポリオレフイン微多孔膜の力学強度が良好なものとなりハンドリング性も向上する点で好ましい。ここで、ポリオレフイン微多孔膜の空孔率 (ε) は、下記式により算出する。

[0027] ε (%) = {1- Ws／ (ds・t) } X 100

Ws :ポリオレフィン微多孔膜の目付け (g／m$_2$)

ds :ポリオレフィンの真密度 (g／cm^3)

t :ポリオレフィン微多孔膜の膜厚 (斗m)

[0028] (ポリオレフイン)

本発明の液体フィルター用基材であるポリオレフィン微多孔膜は、ポリォレフインを含んで構成された微多孔膜である。ここで、微多孔膜とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となつた膜を意味する。ポリオレフィン微多孔膜において、ポリオレフインは９０質量％以上含まれていることが好ましく、残部として本発明の効果に影響を与えない範囲で有機または無機のフイラーや界面活性剤等の添加剤を含ませてもよい。

[0029] ポリオレフインとしては、例えばポリエチレンやポリプロピレン、ポリプチレン、ポリメチルペンテン等の単独重合体あるいは共重合体、またはこれらの１種以上の混合体が挙げられる。この中でも、ポリエチレンが好ましい。ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレンや、高密度ポリエチレンと超高分子量ポリエチレンの混合物等が好適である。また、ポリエチレンとそれ以外の成分を組み合わせて用いてもよい。ポリエチレン以外の成分としては、例えばポリプロピレン、ポリプチレン、ポリメチルペンテン、ポリプロピレンとポリエチレンとの共重合体などが挙げられる。また、ポリオレフインとして、相互に相溶性の乏しい重合度や分岐性の異なる複数のポリオレフィン、換言すれば結晶性や延伸性・分子配向性を異にする複数のポリオレフィンを組み合わせて用いてもよい。

[0030] 本発明に用いるポリオレフインとしては、質量平均分子量が９０万以上で

ある超高分子量ポリエチレンを5質量％以上含むポリエチレン組成物を用いることが好ましく、超高分子量ポリエチレンを7質量％以上含む組成物であることがさらに好ましく、特に超高分子量ポリエチレンを１３～２７質量％含む組成物であることが好ましい。また、２種以上のポリエチレンを適量配合することによって、延伸時のフィプリル化に伴うネットワーク網状構造を形成させ、空孔発生率を増加させる効用がある。２種以上のポリエチレンを配合した後の質量平均分子量は３５万～４５０万であることが好ましく、２５０万～４５０万であることがより好ましい。特に、上述した質量平均分子量が９０万以上である超高分子量ポリエチレンと、質量平均分子量が２０万～８０万で密度が０．９２～０．９６g／ｃｍ^{3}である高密度ポリエチレンとを混合させたポリエチレン組成物が好ましく、その場合、該高密度ポリエチレンのポリエチレン組成物中の割合は９５質量％以下であることが好ましく、９３質量％以下であることがさらに好ましく、７３～８７質量％（超高分子量ポリエチレンは１３～２７質量％）であることが特に好ましい。

[0031] なお、質量平均分子量は、ポリオレフイン微多孔膜の試料をｏ－ジクロロベンゼン中に加熱溶解し、ＧＰＣ（Ｗａｔｅｒｓ社製 Ａｌｌｉａｎｃｅ ＧＰＣ ２ＯＯＯ型、カラム ;ＧＭＨ６—ＨＴおよびＧＭＨ６—ＨＴＬ）により、カラム温度１３５℃、流速１．ＯｍＬ／分の条件にて測定を行うことで得られる。

[0032] [液体フィルター]

上述した本発明の液体フィルター用基材は、薬液との親和性付与加工が適宜行われた上で、カートリッジ形体に加工され、液体フィルターとして用いることができる。液体フィルターは、有機物および/ または無機物からなるパーティクルを含む被処理液から、当該パーティクルを除去するための器具である。パーティクルは被処理液中において固体状あるいはゲル状で存在する。本発明は、粒径が約５０ｎｍ～１００ｎｍのパーティクルを除去する場合に好適である。また、液体フィルターは半導体の製造工程のみならず、例えばデイスプレイ製造や研磨等の他の製造工程においても用いることができ

る。

[0033] 液体フィルター用基材としては、例えば、ポリテトラフルォロエチレンやポリプロピレンからなる多孔質基材が良く知られている。上述した本発明のポリオレフィン微多孔膜からなる基材はポリテトラフルォロエチレン多孔質基材と比べて、薬液との親和性が良い。そのため、例えば、フィルターの薬液との親和性付与加工が容易になる。また、フィルターハウジング内にフィルターカートリッジを装填して、薬液を充填する際に、フィルターカートリッジ内に空気溜りが出来にくく、薬液のろ過歩留りが良くなる。さらに、ポリエチレン樹脂そのものがハロゲン元素を含まないため、使用済みのフィルターカートリッジの取扱いが容易であり、環境負荷を低減できる等の効果もある。

[0034] [ポリオレフィン微多孔膜の製造方法]

本発明の液体フィルター用基材であるポリオレフィン微多孔膜は、下記に示す方法で好ましく製造することができる。即ち、

(I) ポリエチレン組成物と溶剤とを含む溶液において、少なくとも大気圧における沸点が２１０℃未満の揮発性の溶剤を含む溶液を調整する工程、

(Π) この溶液を溶融混練し、得られた溶融混練物をダイより押出し、冷却固化してゲル状成形物を得る工程、

(III) ゲル状成形物を少なくとも一方向に延伸する前に、ゲル状成形物から予め一部の溶剤を絞り出す工程、

(IV) ゲル状成形物を少なくとも一方向に延伸する工程、

(V) 延伸した中間成形物の内部から溶剤を抽出洗浄する工程、を順次実施することにより、好ましく製造することができる。

[0035] 工程 (I) ではポリオレフィン組成物と溶剤とを含む溶液を調整するが、少なくとも大気圧における沸点が２１０℃未満の揮発性の溶剤を含む溶液を調整する。ここで溶液は好ましくは熱可逆的ゾル・ゲル溶液であり、すなわち該ポリオレフィンを該溶剤に加熱溶解させることによりゾル化させ、熱可逆的ゾル・ゲル溶液を調整する。工程 (I) における大気圧における沸点が

２１０℃未満の揮発性の溶剤としてはポリオレフィンを十分に膨潤できるもの、もしくは溶解できるものであれば特に限定されないが、テトラリン、エチレングリコール、デカリン、トルエン、キシレン、ジェチルトリアミン、エチレンジァミン、ジメチルスルホキシド、ヘキサン等の液体溶剤が好ましく挙げられ、これらは単独でも2種以上を組み合わせて用いても良い。なかでもデカリン、キシレンが好ましい。

[0036] また、本溶液の調整においては、上記の大気圧における沸点が２１０℃未満の揮発性の溶剤以外に、流動パラフィン、パラフィン油、鉱油、ひまし油などの沸点が２１０℃以上の不揮発性の溶剤を含ませることもできる。

[0037] 工程（Ｉ）の溶液においては、ポリオレフイン微多孔膜の液体透過性能と濾材としての除去性能を制御する観点から、ポリオレフイン組成物の濃度を１０～２５質量％とすることが好ましく、さらには１２～２３質量％が好ましい。ポリオレフイン組成物の濃度を低くすると、力学強度が低くなる傾向にあるためハンドリング性が悪くなり、さらには、ポリオレフイン微多孔膜の製膜において切断の発生頻度が増加する傾向にある。また、ポリオレフィン組成物の濃度を高くすると空孔が形成され難くなる傾向がある。

[0038] 工程（II）は、工程（Ｉ）で調整した溶液を溶融混練し、得られた溶融混練物をダイより押出し、冷却固化してゲル状成形物を得る。好ましくはポリォレフィン組成物の融点乃至融点＋６５℃の温度範囲においてダイより押出して押出物を得、ついで前記押出物を冷却してゲル状成形物を得る。

[0039] 成形物としてはシート状に賦形することが好ましい。冷却は水溶液または有機溶媒へのクェンチでもよいし、冷却された金属ロールへのキャスティングでもどちらでもよいが、一般的には水またはゾル・ゲル溶液時に使用した揮発性溶媒へのクェンチによる方法が使用される。冷却温度は１０～４０℃が好ましい。なお、水浴の表層に水流を設け、水浴中でゲル化したシートの中から放出されて水面に浮遊する混合溶剤がシートに再び付着しないようにしながらゲル状シートを作製することが好ましい。

[0040] 工程（III）はゲル状成形物を少なくとも一方向に延伸する前にゲル状成形

物内の溶媒の一部を予め絞り出す工程である。工程 (ΠI) の工程では、例えば、上下２つのベルトやローラーの間隙を通過させる等の方法により、ゲル状成形物の面に圧力をかけることにより、好適に実施することが可能である。絞り出す溶媒の量は、ポリオレフイン微多孔膜に要求される液体透過性能や濾過対象物の除去性能により、調整する必要があるが、その調整は上下のベルトやローラー間の押し圧力や絞り出し工程の温度、押し回数により適正な範囲に調整することができる。

[0041] なお、ゲル状成形物が受ける圧力が、ベルト等の面状体で行う場合は０．１～２．ＯＭＰａとなるように調整することが好ましく、ローラー等で行う場合は、２～４５ｋｇｆ／ｍで実施することが好ましい。絞り出し温度は４０～１００℃であることが好ましい。また、押し回数は、設備の許容スペースによるため、特に制限なく実施することは可能である。

[0042] 工程 (III) では、必要に応じて、溶媒の絞り出し前に一段または複数段の予備加熱を行い、一部の揮発性溶媒をシート内から除去してもよい。その場合、予備加熱温度は５０～１００℃が好ましい。

[0043] 工程 (IV) は、ゲル状成形物を少なくとも一方向に延伸する工程である。ここで工程 (IV) の延伸は、二軸延伸が好ましく、縦延伸、横延伸を別々に実施する逐次二軸延伸、縦延伸、横延伸を同時に実施する同時二軸延伸、いずれの方法も好適に用いることが可能である。また縦方向に複数回延伸した後に横方向に延伸する方法、縦方向に延伸し横方向に複数回延伸する方法、逐次二軸延伸した後にさらに、縦方向および/ または横方向に１回もしくは複数回延伸する方法も好ましい。

[0044] 工程 (IV) における トータルの延伸倍率 (縦延伸倍率と横延伸倍率の積) は、ポリオレフィン微多孔膜の液体透過性能と濾過対象物の除去性能を制御する観点から、好ましくは４０～１２０倍であり、より好ましくは５０～１００倍である。延伸倍率を大きくすると、ポリオレフイン微多孔膜の製膜において切断の発生頻度が増加する傾向がある。また、延伸倍率を低くすると厚み斑が大きくなる傾向がある。延伸は、溶媒を好適な状態に残存させた状態

で行うことが前述したように好ましい。延伸温度は８０～１２５℃が好ましい。

[0045] また（IV）の延伸工程に次いで熱固定処理を行っても良い。熱固定温度は、ポリオレフィン微多孔膜の液体透過性能と濾過対象物の除去性能を制御する観点から、１３２～１４３℃であることが好ましい。熱固定温度を高くすると、ポリオレフィン微多孔膜の濾過対象物の除去性能が顕著に悪化する傾向があり、熱固定温度を低くすると液体透過性能が顕著に小さくなる傾向がある。

[0046] 工程（V）は延伸した中間成形物の内部から溶媒を抽出洗浄する工程である。ここで、工程（V）は、延伸した中間成形物（延伸フイルム）の内部から溶媒を抽出するために、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素やヘキサン等の炭化水素の溶媒で洗浄することが好ましい。溶媒を溜めた槽内に浸漬して洗浄する場合は、２０～１５０秒の時間を掛けることが、溶出分が少ないポリオレフィン微多孔膜を得るために好ましく、より好ましくは３０～１５０秒であり、特に好ましくは３０～１２０秒である。さらに、より洗浄の効果を高めるためには、槽を数段に分け、ポリオレフイン微多孔膜の搬送工程の下流側から、洗浄溶媒を注ぎ入れ、工程搬送の上流側に向けて洗浄溶媒を流し、下流槽における洗浄溶媒の純度を上流層のものよりも高くすることが好ましい。また、ポリオレフイン微多孔膜への要求性能によっては、アニール処理により熱セットを行っても良い。なお、アニール処理は、工程での搬送性等の観点から５０～１５０℃で実施することが好ましく、５０～１４０℃がさらに好ましい。

[0047] この製法により、優れた液体透過性能と優れた濾過対象物の除去性能を併せ持ち、かつ、低溶出のポリオレフイン微多孔膜を提供することが可能になる。

実施例

[0048] 以下、本発明の実施例、比較例および各種測定方法について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0049] [測定方法]

(透水性能 (水流量))

予めポリオレフィン微多孔膜をエタノールに浸漬し、室温下で乾燥した。このポリオレフイン微多孔膜を、直径３７ｍｍのステンレス製の透液セル (透液面積Ｓｃｍ^2) にセットした。透液セル上の該ポリオレフィン微多孔膜を少量 (0．５ｍｌ) のエタノールで湿潤させた後、９０ｋＰａの差圧で予め計量した純水Ｖ (１００ｍｌ) を透過させて、純水全量が透過するのに要した時間ＴＩ (ｍｉｎ) を計測した。その純水の液量と純水の透過に要した時間から、９０ｋＰａ差圧下における単位時間 (ｍｉｎ) ・単位面積 (ｃｍ2) 当たりの透水量Ｖｓを以下の式より計算し、これを透水性能 (ｍｌ／ｍｉｎ・ｃｍ^2) とした。測定は室温２４℃ の温度雰囲気下で行った。

Ｖｓ＝Ｖ/ (ＴＩＸＳ)

[0050] (バブルポイント)

ポリオレフィン微多孔膜のバブルポイントは、ＡＳＴＭ Ｅ-１２８-６１に準拠し、測定溶媒にエタノールを用いて測定した。

[0051] (圧縮率 (プレス前後での膜厚変化率))

サンプルのポリオレフィン微多孔膜を４７ｍｍＸ１００ｍｍに切り出し、７０℃の温度条件下、２ＭＰａで３０秒間プレスを行った。プレス前のサンプルの膜厚 (t 前) を測定し、プレス後２５℃にて３０分間放置したサンプルの膜厚 (t 後) を測定し、それらの膜厚から下記の式より圧縮率を算出した。なお、サンプルの膜厚は、接触式膜厚計 (ミツトヨ社製 端子径 ;０．５ｃｍ、端子形状 ;円柱、測定圧 ;０．１Ｎ) を用いて、雰囲気温度２４±２℃で測定した。

圧縮率 = {(t 前－t 後)／t 前} Ｘ１００ (%)

[0052] (熱収縮率)

ポリオレフィン微多孔膜を各辺が長手方向 (ＭＤ) と幅方向 (ＴＤ) に平行になるように幅１００ｍｍＸ長さ１００ｍｍの大きさに切出し、温度を１３０℃に調節したオーブン内に１時間放置した後の幅方向 (ＴＤ) の収縮率

(寸法変化率)を下記式により算出した。

熱収縮率 (%) = (|熱処理前寸法 – 熱処理後寸法 |/ 熱処理前寸法) X 100

[0053] (厚さ)

接触式の膜厚計 (ミツトヨ社製)にてポリオレフィン微多孔膜の膜厚を20点測定し、これらを平均することで求めた。ここで接触端子は底面が直径0.5cmの円柱状のものを用いた。測定圧は0.1Nとした。

[0054] (孔閉塞温度)

非イオン性界面活性剤 (花王社製 ;エマルゲン210P) を3質量%溶解したメタノール溶液に切り出したポリオレフィン微多孔膜基材を浸漬し、風乾した。風乾したサンプルを所定の大きさのSUS板に挟み、電解液である1MのLiBF$_4$ プロピレンカーボネート/ エチレンカーボネート (1/ 1 質量比)を含浸させた。これを2032型コインセルに封入した。コインセルからリード線をとり、熱電対を付けてオーブンの中に入れ、昇温速度1.6℃/分で昇温させながら、交流インピーダンス法で振幅10mV、周波数100kHzにて、該セルの抵抗を測定した。抵抗値が1000Ω・cm^{2}に達した時点の温度を孔閉塞温度とした。

[0055] (空孔率)

ポリオレフィン微多孔膜の空孔率 (ε) は、下記式により算出した。

ε (%) = {1 - Ws / (ds - t)} X 100

Ws :ポリオレフィン微多孔膜の目付け (g/m$_2$)

ds :ポリオレフィンの真密度 (g/cm^3)

t :ポリオレフィン微多孔膜の膜厚 (斗m)

なお、ポリオレフィン微多孔膜の目付けは、サンプルを10cmX 10cmに切り出し、その質量を測定し、質量を面積で割ることで目付を求めた。

[0056] (捕集性能)

ポリスチレン粒子 (平均粒子径70nm) を0.1質量%含有する水溶液100mlを差圧10kPaでポリオレフィン微多孔膜を介してろ過を行つ

た。ろ過前のポリスチレン粒子の水溶液１００ｍｌの質量（Ｍ１）とポリオレフィン微多孔膜を通過したろ液の質量（Ｍ２）との差から、ポリスチレン粒子の捕集率を求めた。なお、捕集率が９０％以上である場合を最良（ＡＡ）、８０％以上９０％未満の場合を良好（Ａ）、８０％未満の場合を不良（Ｂ）と判定した。

捕集率（％）＝（（Ｍ１—Ｍ２）／（Ｍ１Ｘ０．１Ｘ１０$^{-2}$）Ｘ１００

[0057] （透水量変化率（送液安定性））

予めポリオレフィン微多孔膜を工タノールに浸漬し、室温下で乾燥した。このポリオレフィン微多孔膜を、直径３７ｍｍのステンレス製の透液セル（透液面積Ｓｃｍ^{2}）に０．５ｍｍ間隔に５枚を重ねてセットし、透液セル上の該ポリオレフィン微多孔膜を少量（０．５ｍｌ）のエタノールで湿潤させた後、４０ｋＰａの差圧下で純水２００ｍｌを透過させ、全量が透過するのに要した時間（Ｔ１）を計測し、その後直ちに差圧状態を開放した。引き続き同一サンプルを使って、４０ｋＰａの差圧下で純水２００ｍｌを透過させ、直ちに差圧を開放する操作を１００回繰り返した。１００回目の純水２００ｍｌの透過に要した時間（Ｔ１００）を計測して、以下の式より計算し、透水量変化率（％）とした。なお、透水量変化率が１０％以下である場合を最良（ＡＡ）、１０％超１５％以下の場合を良好（Ａ）、１５％超の場合を不良（Ｂ）と判定した。なお、透水量変化率が良好であれば、長期使用において良好な多孔質構造が維持できているとも理解できる。

透水量変化率（％）＝（Ｔ１００－Ｔ１）／ＴＩ Ｘ １００

[0058] （破膜耐性）

予めポリオレフィン微多孔膜を工タノールに浸漬し、室温下で乾燥した。このポリオレフィン微多孔膜を、直径３７ｍｍのステンレス製の透液セル（透液面積Ｓｃｍ$_{2}$）に１．０ｍｍ間隔に３枚を重ねてセットし、３０ｋＰａの差圧下でエタノール１００ｍｌを透過させ、全量透過後直ちに差圧を開放した。引き続き同一サンプルを使って、３０ｋＰａの差圧下で工タノール１０Ｏｍｌを透過させ、直ちに差圧を開放する操作を２００回繰り返した。その

間に破膜が発生しなかったものを破膜耐性が良好 (A) と判断し、その間に破膜が発生したものを破膜耐性が不良 (B) と判断した。破膜耐性が良好であれば、長期使用において良好な多孔質構造が維持できていると理解できる。

[0059] (耐溶出性)

ポリオレフィン微多孔膜を塩化メチレンに所定の時間浸漬した後に、ポリオレフィン微多孔膜を取り除き、浸漬後の塩化メチレン溶液の質量を計測した。これとは別に前述した計測した質量と同質量の新品の塩化メチレンを準備し、各々から塩化メチレンを蒸発させて完全に溶媒を除去した (乾固) 後に、各々の質量を測定した。新品の塩化メチレンを完全に除去した後の質量増分を基準として、ポリオレフイン微多孔膜を浸漬した後の塩化メチレン溶液を乾固させた後の質量増分の比を算出し、1.05倍以下を耐溶出性が良好 (ろ液汚染なし、A) と判断し、1.05倍を超える場合を耐溶出性が不良 (B) と判断した。

[0060] (実施例1)

質量平均分子量が460万の超高分子量ポリエチレン (PE1) 3質量部と、質量平均分子量が56万の高密度ポリエチレン (PE2) 12質量部とを混合したポリエチレン組成物を用いた。ポリエチレン樹脂総量の濃度が15質量%となるようにして、予め準備しておいた流動パラフィン60質量部とデカリン (デカヒドロナフタレン) 25質量部の混合溶剤と混ぜ、ポリエチレン溶液を調製した。

このポリエチレン溶液を温度160℃でダイよりシート状に押出し、ついで前記押出物を水浴中で25℃で冷却するとともに、水浴の表層に水流を設け、水浴中でゲル化したシートの中から放出されて水面に浮遊する混合溶剤がシートに再び付着しないようにしながら、ゲル状シート (ベーステープ) を作製した。該ベーステープを55℃で10分、さらに、95℃で10分乾燥してデカリンをシート内から除去した後、引き続き、85℃に加熱したローラー上を20kgf/mの押圧を掛けながら搬送させて、ゲル状シート内

から流動パラフィンの一部を除去した。その後、該ベーステープを長手方向に温度１００℃にて倍率６倍で延伸し、引き続いて幅方向に温度１００℃にて倍率１２倍で延伸し、その後直ちに１３６℃で熱処理（熱固定）を行った。

次にこれを２槽に分かれた塩化メチレン浴にそれぞれ３０秒間ずつ連続して浸漬させながら、流動パラフィンを抽出した。なお、浸漬を開始する側を第１槽とし、浸漬を終了する側を第２槽とした場合の洗浄溶媒の純度は（低）第１層＜第２槽（高）である。その後、４５℃で塩化メチレンを乾燥除去し、１１０℃に加熱したローラー上を搬送させながらアニール処理をすることでポリオレフィン微多孔膜を得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集率が９０％以上の優れた捕集性能を有し、かつ、優れた透水性能と送液安定性（透水量変化率１０％以下）を有していた。

上記の製造条件を表１に示し、得られたポリオレフィン微多孔膜の物性を表２に示す。なお、以下の実施例および比較例についても同様に、表１，２にまとめて示す。

[0061] （実施例２）

実施例１において、質量平均分子量が４６０万の超高分子量ポリエチレン（ＰＥ１）２質量部と、質量平均分子量が５６万の高密度ポリエチレン（ＰＥ２）１８質量部とを混合したポリエチレン組成物を用いて、ポリエチレン樹脂総量の濃度が２０質量％となるようにして、予め準備しておいた流動パラフィン５５質量部とデカリン（デカヒドロナフタレン）２５質量部の混合溶剤と混ぜ、ポリエチレン溶液を調製した以外は同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集率が９０％以上の優れた捕集性能を有し、かつ、優れた透水性能と送液安定性（透水量変化率１０％以下）を有していた。

[0062] （実施例３）

実施例１において、二軸延伸した後の熱処理（熱固定）温度を１４２℃とした以外は同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集率が８０％以上の優れた捕集性能を有し、かつ、優れた透水性能と送液安定性（透水量変化率１０％以下）を有していた。

[0063] （実施例４）

実施例１において、質量平均分子量が４６０万の超高分子量ポリエチレン（ＰＥ１）６．５質量部と、質量平均分子量が５６万の高密度ポリエチレン（ＰＥ２）１８．５質量部とを混合したポリエチレン組成物を用いて、ポリエチレン樹脂総量の濃度が２５質量％となるようにして、予め準備しておいた流動パラフィン５０質量部とデカリン（デカヒドロナフタレン）２５質量部の混合溶剤と混ぜ、ポリエチレン溶液を調製した。このポリエチレン溶液を用い、実施例１と同様に押出し、得られたゲル状シート（ベーステープ）を加熱乾燥した後に、引き続き９５℃に加熱したローラー上を１０ｋｇｆ／ｍの押圧を掛けながら搬送させて、ゲル状シート内から流動パラフィンの一部を除去した以外は、実施例１と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集率が９０％以上の優れた捕集性能を有し、かつ、優れた透水性能と送液安定性（透水量変化率１５％以下）を有していた。

[0064] （比較例１）

実施例１において、質量平均分子量が４６０万の超高分子量ポリエチレン（ＰＥ１）０．５質量部と、質量平均分子量が５６万の高密度ポリエチレン（ＰＥ２）４．５質量部とを混合したポリエチレン組成物を用いて、ポリエチレン樹脂総量の濃度が５質量％となるようにして、予め準備しておいた流動パラフィン７０質量部とデカリン（デカヒドロナフタレン）２５質量部の混合溶剤と混ぜ、ポリエチレン溶液を調製した。このポリエチレン溶液を用い、熱処理（熱固定）温度を１４４℃にした以外は実施例１と同様にしてポ

リオレフィン微多孔膜を得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、バブルポイントが低く、透水性能が過度に高く、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集率が８０％未満で捕集性能が不十分であった。

[0065] （比較例２）

実施例１において、質量平均分子量が４６０万の超高分子量ポリエチレン（ＰＥ１）９質量部と、質量平均分子量が５６万の高密度ポリエチレン（ＰＥ２）２１質量部とを混合したポリエチレン組成物を用いて、ポリエチレン樹脂総量の濃度が３０質量％となるようにして、予め準備しておいた流動パラフィン４５質量部とデカリン（デカヒドロナフタレン）２５質量部の混合溶剤と混ぜてポリエチレン溶液を調製した。このポリエチレン溶液を用い、二軸延伸した後の熱処理（熱固定）温度を１３８℃とした以外は、実施例１と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集率が９０％以上の優れた捕集性能を有するが、透水性能が過度に低く、また、送液安定性（透水量変化率１５％超）に欠けるポリオレフィン微多孔膜であった。

[0066] （比較例３）

実施例１において、質量平均分子量が５６万の高密度ポリエチレン（ＰＥ２）に代えて質量平均分子量が１５万のプロピレン単位含有量１ｍｏｌ％の共重合ポリエチレン１２質量部とを混合したポリエチレン組成物を用いて、ポリエチレン樹脂総量の濃度が１５質量％となるようにして、予め準備しておいた流動パラフィン６０質量部とデカリン（デカヒドロナフタレン）２５質量部の混合溶剤と混ぜ、ポリオレフィン溶液を調製した。このポリオレフィン溶液を用い、押出した後の該ベーステープを５５℃で１０分、さらに、９５℃で１０分乾燥してデカリンをベーステープ内から除去した後、加熱したローラー上で押圧を掛けずに搬送させた。この後、該ベーステープを長手方向に温度１００℃にて倍率７倍で延伸し、引き続いて幅方向に温度１００

℃にて倍率１０倍で延伸し、その後直ちに１３０℃で熱処理（熱固定）を行った後、これを２槽に分かれた塩化メチレン浴にそれぞれ５秒間ずつ連続して浸漬させながら、流動パラフィンを抽出した以外は実施例１と同様にしてポリオレフィン微多孔膜を得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集率が９０％以上の優れた捕集性能を有するが、透水性能が過度に低く、また、送液安定性（透水量変化率１５％超）に欠けるポリオレフィン微多孔膜であった。

[0067] （比較例４）

質量平均分子量が４６０万の超高分子量ポリエチレン（ＰＥ１）４質量部と、質量平均分子量が５６万の高密度ポリエチレン（ＰＥ２）６質量部とを混合したポリエチレン組成物を用いた。ポリエチレン樹脂総量の濃度が１０質量％となるようにして、予め準備しておいた流動パラフィン５５質量部とデカリン（デカヒドロナフタレン）３５質量部の混合溶剤と混ぜ、ポリエチレン溶液を調製した。

このポリエチレン溶液を温度１６０℃でダイよりシート状に押出し、ついで前記押出物を水浴中で２５℃で冷却するとともに、水浴の表層に水流を設け、水浴中でゲル化したシートの中から放出されて水面に浮遊する混合溶剤がシートに再び付着しないようにしながら、ゲル状シート（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを５５℃で１０分、さらに、９５℃で１０分乾燥してデカリンをベーステープ内から除去した後、引き続き、８５℃に加熱したローラー上を２０ｋｇｆ／ｍの押圧を掛けながら搬送させて、ベーステープ内から流動パラフィンの一部を除去した。その後、該ベーステープを長手方向に温度１００℃にて倍率６倍で延伸し、引き続いて幅方向に温度１００℃にて倍率１４倍で延伸し、その後直ちに１３５℃で熱処理（熱固定）を行った。

次にこれを２槽に分かれた塩化メチレン浴にそれぞれ３０秒間ずつ連続して浸漬させながら、流動パラフィンを抽出した。なお、浸漬を開始する側を

第１槽とし、浸漬を終了する側を第２槽とした場合の洗浄溶媒の純度は（低）第１層＜第２槽（高）である。その後、４５℃で塩化メチレンを乾燥除去し、１１０℃に加熱したローラー上を搬送させながらァニール処理をすることでポリオレフィン微多孔膜を得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、圧縮率が過度に高く、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集率が８０％以上の優れた捕集性能を有したが、送液安定性および破膜耐性が不十分であり、液体フィルター用基材として適さなかった。

[0068] （比較例５）

質量平均分子量が４６０万の超高分子量ポリエチレン（ＰＥ１）２質量部と、質量平均分子量が５６万の高密度ポリエチレン（ＰＥ２）２８質量部とを混合したポリエチレン組成物を用いた。ポリエチレン樹脂総量の濃度が３０質量％となるようにして、予め準備しておいた流動パラフィン４５質量部とデカリン（デカヒドロナフタレン）２５質量部の混合溶剤と混ぜ、ポリエチレン溶液を調製した。

このポリエチレン溶液を温度１４８℃でダイよりシート状に押出し、ついで前記押出物を水浴中で２０℃で冷却し、ゲル状シート（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを６０℃で８分、さらに、９５℃で１５分乾燥してデカリンをベーステープ内から除去した後、引き続き、該ベーステープを長手方向に温度９０℃にて倍率５．５倍で延伸し、引き続いて幅方向に温度１０５℃にて倍率１１倍で延伸し、その後直ちに１３０℃で熱処理（熱固定）を行った。

次にこれを塩化メチレン浴に１０秒間浸漬させながら、流動パラフィンを抽出した。その後、５０℃で塩化メチレンを乾燥除去し、１２０℃に加熱したローラー上を搬送させながらァニール処理をすることでポリオレフィン微多孔膜を得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、圧縮率が過度に高く、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集率が８０％未満であり捕集性能が不十分であり、

かつ送液安定性が不十分であり、液体フィルター用基材として適さなかった。

[0069] (比較例６)

質量平均分子量が５００万 (極限粘度 [η] = １６．５ｄｌ／ｇ) の高分子量ポリエチレンとパラフィンワックス (融点６９℃) の混合物からTダイシートを成形した。ただし原料の混合比率は高分子量ポリエチレン :パラフインワックス= ３ :７で行った。次に８０℃のｎ—デカン中で１０分間パラフィンワックスを抽出し続いて６０℃の工アオープン中で乾燥を行った。また、抽出および乾燥はシートの長尺方向を固定状態で行った。続いて、二軸延伸を行って多孔フィルムを得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、透水性能が過度に高く、さらに圧縮率が過度に高く、送液安定性が不十分であったため、液体フィルター用基材として適さなかった。

[0070] (比較例７)

質量平均分子量が５００万 (極限粘度 [η] = １６．５ｄｌ/ ｇ) の高分子量ポリエチレンより、厚さ４５ μｍのインフレーションフイルム (ドラフト比８．７、膨比８) を作成した。次にこのフイルムの四方を固定した状態で、１２８℃のｎ—パラフィン (融点２８．１℃) 中で２分間処理後、ｎ-ヘキサン中に２時間浸漬して、ｎ—パラフィンを完全に抽出し、工アォープン中でｎ—ヘキサンを乾燥し、さらに１．５ｍ／ｍｉｎの延伸速度で空気中において固定幅一軸延伸を行って多孔フィルムを得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、バブルポイントが低く、透水性能が過度に高く、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集性能および送液安定性が不十分であったため、液体フィルター用基材として適さなかった。

[0071] (比較例８)

質量平均分子量が４４０万 (粘度平均分子量２００万) の高分子量ポリエチレン２０質量部と粒状ステアリルアルコール８０質量部のドライブレンドを押出機に供給して２４０℃で混練しながら連続的に幅５５０ｍｍ、ダイク

リアランス０．４ｍｍのＴダイより押し出して厚さ１５０μｍのシートを得た。このシートを６０℃のイソプロピルアルコール浴でステアリルアルコールを抽出し、厚さ１２０斗ｍのポリエチレン製多孔膜を得た。この膜を膜の長手方向に１００℃で、３．５倍、続いて膜の長手方向に垂直の方向に１２５℃で９．１倍に延伸し、膜厚１０斗ｍの多孔膜を得た。

得られたポリオレフィン微多孔膜は、バブルポイントが低く、透水性能が過度に高く、粒径７０ｎｍのポリスチレン粒子の捕集性能および送液安定性が不十分であったため、液体フィルター用基材として適さなかった。

[0072]

[0073]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比
溶液の組成	デカリン (質量部)	25	25	25	25	25	25	
	パラフィン (質量部)	60	55	60	50	70	45	
	PE濃度 (質置%)	15	20	15	25	5	30	
	PE1 (質量部)	3	2	3	6.5	0.5	9	
	PE1 Mw	460 万	460 万	460 万	460 万	460 万	460 万	46
	PE2 (質量部)	12	18	12	18.5	4.5	21	
	PE2 Mw	56万	56万	56万	56万	56万	56万	1
押出	ダイ温度 (℃)	160	160	160	160	160	160	
	冷却温度 (¾)	25	25	25	25	25	25	
絞出	第1乾燥温度 (°c)	55	55	55	55	55	55	
	第1乾燥時間 (分)	10	10	10	10	10	10	
	第2乾燥温度 (℃)	95	95	95	95	95	95	
	第2乾燥時間 (分)	10	10	10	10	10	10	
	紋リ出し温度 (℃)	85	85	85	95	85	85	
	絞り出し圧力 (kgfZm)	20	20	20	10	20	20	
延伸	縦延伸温度 (℃)	100	100	100	100	100	100	
	縦延伸倍率 (倍)	6	6	6	6	6	6	
	横延伸温度 (で)	100	100	100	100	100	100	
	横延伸倍率 (倍)	12	12	12	12	12	12	
	熱固定温度 (¾)	136	136	142	136	144	138	
抽出	抽出時間 (秒)	60	60	60	60	60	60	
	乾燥温度 (℃)	45	45	45	45	45	45	
	アニール温度 (。C)	110	110	110	110	110	110	

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
厚み（μm）	11	11	14	9	14	10	12	15	13	30	96	10
目付け g/m^2	4.7	5.0	5.4	4.2	5.3	5.1	6.0	5.3	6.0	10.1	21.2	2.9
空孔率（%）	55	53	60	51	61	47	48	63	52	65	77	70
バブルポイント（MPa）	0.50	0.55	0.42	0.62	0.30	0.67	0.72	0.37	0.3	0.18	0.07	0.41
透水性能（$ml/min \cdot cm^2$）	2.20	1.70	2.85	1.40	3.20	1.22	0.65	1.90	0.50	1.71	0.81	2.66
圧縮率（%）	7	9	12	4	18	3	13	16	18	25	35	30
130°CTD熱収縮率（%）	25	28	21	32	15	30	37	33	30	35	40	30
孔閉塞温度（°C）	143	142	141	146	140	145	144	140	140	145	148	140
70nm捕集性能	AA	AA	A	AA	B	AA	AA	A	B	B	B	A
送液安定性	AA	AA	AA	A	AA	B	B	A	B	B	B	B
破膜耐性	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	B
耐溶出性	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	B	B

請求の範囲

[請求項1] ポリオレフィン微多孔膜からなり、

前記ポリオレフィン微多孔膜の透水性能が１．２１～２．９０ｍｌ／ｍｉｎ・ｃｍ^{2}であり、

前記ポリオレフィン微多孔膜のバブルポイントが０．４０～０．６５ＭＰａであり、

前記ポリオレフィン微多孔膜の圧縮率が１５％未満である、液体フィルター用基材。

[請求項2] 前記ポリオレフィン微多孔膜は、１３０℃で１時間熱処理を行った後の幅方向の熱収縮率が２０％以上である、請求項１に記載の液体フィルター用基材。

[請求項3] 前記ポリオレフィン微多孔膜の厚さが７～１６μｍである、請求項１または２に記載の液体フィルター用基材。

[請求項4] 前記ポリオレフィン微多孔膜は、孔閉塞温度が１４０℃よりも高いものである、請求項１～３のいずれかに記載の液体フィルター用基材。

[請求項5] 前記ポリオレフィン微多孔膜の空孔率が５０～６０％である、請求項１～４のいずれかに記載の液体フィルター用基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/062126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D71/26(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, C08J9/26(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D71/26, B01D69/02, C08J9/00, C08J9/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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 2007-54830 A (Kitz Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0001], [0008], [0021], [0062] (Family: none)	1-5
X	JP 3-64334 A (Tonen Corp.), 19 March 1991 (19.03.1991), claims; page 5, lower right column, line 1 to page 8, lower left column, lines 11 to 18 & US 5051183 A & EP 476198 A1	1-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
23 May, 2014 (23.05.14)	03 June, 2014 (03.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCTASA/210 (second sheet) (July 2009)

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP2014／062126

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl. B01D71/26 (2006. 01) i, B01D69/02 (2006. 01) i, C08J9/00 (2006. 01) i, C08J9/26 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl. B01D71/26, B01D69/02, C08J9/00, C08J9/26

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－
日本国公開実用新案公報 1971－2 1
日本国実用新案登録公報 1996－2 1
日本国登録実用新案公報 1994－2 1

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 2007-54830 A (株式会社キッツ) 2007. 03. 08, 【0001】、【0008】、【0021】、【0062】 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 3-64334 A (東燃株式会社) 1991. 03. 19, 特許請求の範囲、第6頁右下欄第1行－第8頁左下欄第11－18行 & US 5051183 A & EP 476198 AI	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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つて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
23. 05. 2014	03. 06. 2014

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100－8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 4D 4505
片山 真紀
電話番号 03－3581－1101 内線 3421