

(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
2012 年 8 月 16 日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/108102 A1

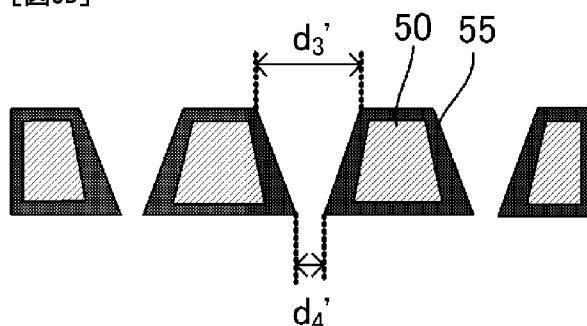
- (51) 国際特許分類:
B01D 71/82 (2006.01) B01D 71/36 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) C08J 9/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079147
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 16 日(16.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-024200 2011 年 2 月 7 日(07.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石塚 憲一 (ISHIZUKA, Kenichi) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 山崎 一樹(YAMAZAKI, Kazuki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外(HIROTA, Koichi et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木 2-2-13 新宿 TR ビル 4 階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: MICROPOROUS CRYSTALLINE POLYMER MEMBRANE, PRODUCTION METHOD THEREFOR AND FILTRATION FILTER

(54) 発明の名称: 結晶性ポリマー微孔性膜及びその製造方法、並びに濾過用フィルタ

【図5B】



(57) Abstract: [Problem] To provide: a microporous crystalline polymer membrane that has excellent water resistance and ion adsorption capacity, is highly hydrophilic, has a long filtration life, and an excellent permeation flow rate; a microporous crystalline polymer membrane production method capable of producing said microporous crystalline polymer membranes efficiently; and a filtration filter using said microporous crystalline polymer membrane. [Solution] A microporous crystalline polymer membrane with an asymmetric pore structure, wherein: at least a portion of the exposed surface of the microporous crystalline polymer membrane is covered with a radical polymer obtained by polymerizing a composition comprising a radical-polymerizable monomer; a functional compound comprising at least one of ion-exchanging groups or chelating groups has undergone an addition reaction with at least a portion of the radical polymer; and the radical-polymerizable monomer is at least one selected from acrylate, methacrylate, acrylamide and derivatives thereof.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】耐水性、及びイオン吸着能に優れ、親水性が高く、濾過寿命が長く、透過流量に優れた結晶性ポリマー微孔性膜、及び該結晶性ポリマー微孔性膜を効率良く製造することができる結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法、並びに該結晶性ポリマー微孔性膜を用いた濾過用フィルタの提供。【解決手段】非対称孔構造を有する結晶性ポリマー微孔性膜であって、前記結晶性ポリマー性微孔膜の露出表面の少なくとも一部が、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体で被覆され、前記ラジカル重合体の少なくとも一部に、イオン交換基及びキレート基の少なくともいずれかを含む官能性化合物が付加反応してなり、前記ラジカル重合性モノマーが、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド及びこれらの誘導体から選択される少なくとも 1 種である結晶性ポリマー微孔性膜である。

明 細 書

発明の名称：

結晶性ポリマー微孔性膜及びその製造方法、並びに濾過用フィルタ

技術分野

[0001] 本発明は、気体、液体等の精密濾過に使用される濾過効率の高い結晶性ポリマー微孔性膜及び結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法、並びに該結晶性ポリマー微孔性膜を用いた濾過用フィルタに関する。

背景技術

[0002] 微孔性膜は古くから知られており、濾過用フィルタ等に広く利用されている。このような微孔性膜としては、例えばセルロースエステルを原料として製造されるもの（特許文献1等参照）、脂肪族ポリアミドを原料として製造されるもの（特許文献2等参照）、ポリフルオロカーบอนを原料として製造されるもの（特許文献3等参照）、ポリプロピレンを原料とするもの（特許文献4等参照）、などが挙げられる。

これらの微孔性膜は、電子工業用洗浄水、半導体製造薬液、医薬用水、医薬製造工程用水、食品水等の濾過、滅菌に用いられ、近年、その用途及び使用量が拡大しており、粒子捕捉の点から信頼性の高い微孔性膜が注目されている。これらの中でも、結晶性ポリマーによる微孔性膜は耐薬品性に優れており、特にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を原料とした微孔性膜は、耐熱性及び耐薬品性に優れているため、その需要の伸びが著しい。

[0003] 一般に、微孔性膜の単位面積当たりの濾過可能量は少ない（即ち濾過寿命が短い）。このため、工業的に使用する際には、膜面積を増すため、多くの濾過ユニットを並列して使用することを余儀無くされており、濾過工程のコストダウンの観点から、濾過寿命を上げることが必要とされている。例えば目詰まり等による流量低下に有効な微孔性膜として、インレット側からアウトレット側に向かって平均孔径が徐々に小さくなる非対称孔膜が提案されている。

例えば、膜の表面の平均孔径が裏面の平均孔径よりも大きくて、かつ表面から裏面に向けて平均孔径が連続的に変化する結晶性ポリマーの微孔性膜が提案されている（特許文献5参照）。この提案によると、平均孔径が大きい面（表面）をインレット側として濾過を行うことにより、効率よく微粒子を捕捉することができ、濾過寿命を改善することができる。

[0004] また、非対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜の親水化処理方法として、例えば特許文献6では、非対称孔構造の結晶性ポリマーの微孔性膜の露出表面を、過酸化水素又は水溶性溶剤の水溶液の含浸、レーザー照射、化学的エッチングなどで親水化処理することが提案されている。

しかし、非対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜においては、加熱面、非加熱面、及びその内部を有し、それぞれの部位における結晶性ポリマーの結晶化度が異なることから、前記提案の親水化処理方法では、膜全体に対する一律の親水化ができず、親水化処理を行おうとすると、結晶化度に応じた条件ごとに何回かに分けて親水化処理を行う必要があり、効率が悪いものである。また、作製された親水化処理膜の親水性も十分満足できるものではなかった。更に、紫外線レーザー及びA r Fレーザーを照射して親水化処理する方法では、紫外線レーザー及びA r Fレーザーの照射により、膜を傷つけることがあり、膜強度を劣化させてしまうという問題もある。

[0005] また、結晶性ポリマー微孔性膜の親水化処理方法として、カチオン重合性モノマーと、カチオン重合開始剤とを含み、該カチオン重合性モノマーを重合させて、多孔質膜の表面の少なくとも一部を変性する方法が提案され、更に随意に、第4級アンモニウム塩等を含有する官能性モノマーを含むことが提案されている（特許文献7参照）。

しかし、この提案には、多孔質膜の濾過流量及び濾過寿命を十分満足できるレベルまで向上させることができないという問題がある。

[0006] また、近年、半導体の製造においては、それに使用できる純度が極めて高い超々純水等を得るために、微粒子捕捉と同時にp p m未満の濃度で微少に存在する金属イオンをも同時に捕捉できるフィルタの出現が望まれている。

金属イオン捕捉能力も有し、酸、アルカリ及び酸化剤といった薬液に対する耐性が強く溶出物の少ない精密ろ過フィルタが特に求められるようになっていく。従来このような目的に対して、微孔性膜自身にイオン交換機能乃至イオン吸着機能を持たせる試みが為されてきた。

イオン吸着機能を付与した結晶性ポリマー微孔性膜として、例えば、特許文献8では、膜からの活性化された極性基と反応性である官能基を含有し、特定イオンに対する親和性を有する任意のリガンドを付与した多孔質膜が提案されている。

しかし、この提案では、対称孔構造を有する多孔質膜を用いており、そのような多孔質膜を機能化する場合、濾過流量が大幅に向上する訳ではなく、かつ濾過寿命も向上しないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：米国特許第1, 421, 341号明細書
特許文献2：米国特許第2, 783, 894号明細書
特許文献3：米国特許第4, 196, 070号明細書
特許文献4：西独特許第3, 003, 400号明細書
特許文献5：特開2007-332342号公報
特許文献6：特開2009-119412号公報
特許文献7：特開2007-503862号公報
特許文献8：特表平9-511948号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、耐水性、及びイオン吸着能に優れ、親水性が高く、濾過寿命が長く、透過流量に優れた結晶性ポリマー微孔性膜、及び該結晶性ポリマー微孔性膜を効率良く製造することができる結晶性ポリマー

微孔性膜の製造方法、並びに該結晶性ポリマー微孔性膜を用いた濾過用フィルタ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] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 非対称孔構造を有する結晶性ポリマー微孔性膜であって、

前記結晶性ポリマー性微孔膜の露出表面の少なくとも一部が、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体で被覆され、前記ラジカル重合体の少なくとも一部に、イオン交換基及びキレート基の少なくともいずれかを含む官能性化合物が付加反応してなり、前記ラジカル重合性モノマーが、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、アクリル酸及びこれらの誘導体から選択される少なくとも1種であることを特徴とする結晶性ポリマー微孔性膜である。

<2> ラジカル重合性モノマーが、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アクリルアミド基、イソシアネート基、及び酸クロライド基の少なくともいずれかを有する前記<1>に記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

<3> 官能性化合物が、ラジカル重合体との反応性基を有する化合物である前記<1>から<2>のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

<4> 2つの露出表面のうちの第1の面における平均孔径が、該第1の面の反対側に位置する第2の面における平均孔径よりも大きく、かつ前記第1の面から前記第2の面に向かって平均孔径が連続的に変化する複数の孔部を有する前記<1>から<3>のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

<5> 結晶性ポリマー微孔性膜を構成する結晶性ポリマーを含むフィルムの一の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を付与した半焼成フィルムを延伸した膜である前記<4>に記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

<6> 第2の面を加熱面とする前記<4>から<5>のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

<7> 露出表面にラジカル重合性モノマー重合体を被覆する前の、結晶性ポリマー微孔性膜の第1の面における平均孔径 d_3 と、第2の面における平均孔径 d_4 との比 (d_3/d_4) と、

露出表面にフッ素系界面活性剤を被覆した後の、結晶性ポリマー微孔性膜の第1の面における平均孔径を d_3' と、第2の面における平均孔径 d_4' との比 (d_3'/d_4') とが、次式、 $(d_3'/d_4')/(d_3/d_4) > 1$ 、を満たす前記<1>から<6>のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

<8> 結晶性ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、シンジオタクチック・ポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、及びポリエーテルニトリルから選択される少なくとも1種である前記<1>から<7>のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

<9> 結晶性ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンである前記<1>から<7>のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜である。

<10> 非対称孔構造を有する結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面に、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を付与し、該ラジカル重合性モノマーを重合させる親水化処理工程と、

前記ラジカル重合体の一部に、イオン交換基及びキレート基の少なくともいずれかを含む官能性化合物を付加反応させる付加反応処理工程とを含み、

前記ラジカル重合性モノマーが、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、アクリル酸及びこれらの誘導体から選択される少なくとも１種であることを特徴とする結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 1 1 > 結晶性ポリマーからなるフィルムの一の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を形成した半焼成フィルムを形成する非対称加熱工程と、

前記半焼成フィルムを延伸して非対称孔構造を有する結晶性ポリマー微孔性膜を形成する延伸工程と、を更に含む前記< 1 0 >に記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 1 2 > ラジカル重合性モノマーが、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アクリルアミド基、イソシアネート基、及び酸クロライド基の少なくともいずれかを含む前記< 1 0 >から< 1 1 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 1 3 > 官能性化合物が、ラジカル重合体との反応性基を有する化合物である前記< 1 0 >から< 1 2 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法である。

< 1 4 > 前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜を有することを特徴とする濾過用フィルタである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、耐水性、及びイオン吸着能に優れ、親水性が高く、濾過寿命が長く、透過流量に優れた結晶性ポリマー微孔性膜、及び該結晶性ポリマー微孔性膜を効率良く製造することができる結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法、並びに該結晶性ポリマー微孔性膜を用いた濾過用フィルタを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、ハウジングに組込む前の一般的なプリーツフィルターエレメントの構造を表す図である。

[図2]図2は、カプセル式フィルターカートリッジのハウジングに組込む前の一般的なフィルターエレメントの構造を表す図である。

[図3]図3は、ハウジングと一体化された一般的なカプセル式のフィルターカートリッジの構造を表す図である。

[図4A]図4Aは、比較例2における機能化処理前（親水化処理及び付加反応処理前）の対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。

[図4B]図4Bは、比較例2における機能化処理後（親水化処理及び付加反応処理後）の対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。

[図5A]図5Aは、実施例1における機能化処理前（親水化処理及び付加反応処理後）の非対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。

[図5B]図5Bは、実施例1における機能化処理後（親水化処理及び付加反応処理後）の非対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0012]（結晶性ポリマー微孔性膜及び結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法）

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、非対称孔構造を有する結晶性ポリマー微孔性膜であって、前記結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面の少なくとも一部が、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体で被覆され、前記ラジカル重合体の少なくとも一部に、イオン交換基及びキレート基の少なくともいずれかを含む官能性化合物が付加反応してなる。

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法は、親水化処理工程と、付加反応処理工程とを含み、非対称加熱工程、延伸工程、結晶性ポリマーフィルム作製工程、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

以下、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜及び結晶性ポリマー微孔性膜の製

造方法について詳細に説明する。

[0013] 本発明の結晶性ポリマーの微孔性膜は、非対称孔構造を有する結晶性ポリマー微孔性膜であって、前記結晶性ポリマー微孔性膜を後述するように、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体で被覆し、前記ラジカル重合体の少なくとも一部に、イオン交換基及びキレート基の少なくともいずれかを含む官能性化合物が付加反応してなる。

また、前記結晶性ポリマー微孔性膜は、結晶性ポリマーからなるフィルムの一方向の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を形成した半焼成フィルムを延伸したものであることが好ましい。

この場合、延伸して得られた前記結晶性ポリマー微孔性膜における2つの露出表面のうちの平均孔径が大きい側の面を第1の面とし、該第1の面の反対側に位置する面を第2の面とした場合に、前記第2の面を加熱面とすることが好ましい。

前記孔部は、第1の面から第2の面への連続孔（両端が開口している）となっている。

以下においては、平均孔径が大きい側の第1の面を「非加熱面」とし、平均孔径が小さい側の第2の面を「加熱面」として説明する。これは本発明の説明をわかりやすくするために便宜的につけた呼称に過ぎない。したがって、未焼成の結晶性ポリマーフィルムのいずれの面を加熱して半焼成後に「加熱面」にしても構わない。

[0014] ー結晶性ポリマーー

前記「結晶性ポリマー」としては、分子構造の中に長い鎖状の分子が規則的に並んだ結晶性領域と、規則的に並んでいない非結晶領域が混在したポリマーであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。このようなポリマーは物理的な処理により、結晶性が発現する。例えば、ポリエチレンフィルムを外力により延伸すると、始めは透明なフィルムが白濁する現象が認められる。これは外力によりポリマー内の分子配列が一つの方向に揃えられることによって、結晶性が発現したことに由来する。

[0015] 前記結晶性ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリアルキレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、液晶性ポリマーなどが挙げられる。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、シンジオタクチック・ポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、フッ素樹脂、ポリエーテルニトリルなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、耐薬品性と扱い性の観点から、ポリアルキレン（例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン）が好ましく、ポリアルキレンにおけるアルキレン基の水素原子がフッ素原子によって一部又は全部が置換されたフッ素系ポリアルキレンがより好ましく、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が特に好ましい。

前記ポリエチレンは、その分岐度により密度が変化し、分岐度が多く、結晶化度が低いものが低密度ポリエチレン（LDPE）、分岐度が少なく、結晶化度の高いものが高密度ポリエチレン（HDPE）と分類され、いずれも用いることができる。これらの中でも、結晶性コントロールの点から、HDPEが特に好ましい。

[0016] 前記結晶性ポリマーは、そのガラス転移温度が、40℃～400℃が好ましく、50℃～350℃がより好ましい。また、前記結晶性ポリマーの質量平均分子量は、1,000～100,000,000が好ましい。前記結晶性ポリマーの数平均分子量は、500～50,000,000が好ましく、1,000～10,000,000がより好ましい。

[0017] 本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、第1の面における平均孔径が、第2の面における平均孔径よりも大きく、かつ前記第1の面から前記第2の面に向かって平均孔径が連続的に変化する複数の孔部を有する、即ち、非加熱面（第1の面）の平均孔径が加熱面（第2の面）の平均孔径よりも大きい。

また、前記結晶性ポリマー微孔性膜は、膜厚みを「10」とし、表面から深さ方向「1」の厚み部分における平均孔径をP1とし、「9」の厚み部分における平均孔径をP2としたとき、 $P1/P2$ が2～10,000が好ましく、3～100がより好ましい。

また、前記結晶性ポリマー微孔性膜は、非加熱面と加熱面の平均孔径の比（非加熱面／加熱面比）が5倍～30倍が好ましく、10倍～25倍がより好ましく、15倍～20倍が特に好ましい。

前記結晶性ポリマー微孔性膜の非加熱面（第1の面）における孔部の平均孔径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.25\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ が特に好ましい。

前記平均孔径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、流量が低下するおそれがあり、 $500\mu\text{m}$ を超えると、効率よく微粒子を捕捉できなくなるおそれがある。一方、前記特に好ましい範囲内であると、流量及び微粒子捕捉性の点で有利である。

前記結晶性ポリマー微孔性膜の加熱面（第2の面）における孔部の平均孔径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $5.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.025\mu\text{m}$ ～ $2.5\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ が特に好ましい。

前記平均孔径が $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、流量が低下するおそれがあり、 $5.0\mu\text{m}$ を超えると、効率よく微粒子を捕捉できなくなるおそれがある。一方、前記特に好ましい範囲内であると、流量及び微粒子捕捉性の点で有利である。

[0018] ここで、前記平均孔径は、例えば、走査型電子顕微鏡（日立S-4000

型、蒸着は日立E1030型、いずれも株式会社日立製作所製）で膜表面の写真（SEM写真、倍率1,000倍～5,000倍）をとり、得られた写真を画像処理装置（本体名：日本アビオニクス株式会社製、TVイメージプロセッサTVIP-4100II、制御ソフト名：ラトックシステムエンジニアリング株式会社製、TVイメージプロセッサイメージコマンド4198）に取り込んで結晶性ポリマー繊維のみからなる像を得て、その像における孔径を所定数測定し、それを演算処理することにより、平均孔径を求めることができる。

[0019] 本発明の結晶性ポリマー微孔性膜には、上記の特徴に加えて、更に非加熱面（第1の面）から加熱面（第2の面）に向けて平均孔径が連続的に変化している態様（第1の態様）と、上記の特徴に加えて更に単層構造である態様（第2の態様）の両方が含まれる。これらの付加的な特徴を更に加えることによって、濾過寿命を効果的に改善することができる。

[0020] 第1の態様でいう「非加熱面から加熱面に向けて平均孔径が連続的に変化している」とは、横軸に非加熱面からの厚み方向の距離 t （表面からの深さに相当）をとり、縦軸に平均孔径 D をとったときに、グラフが1本の連続線で描かれることを意味する。非加熱面（ $t=0$ ）から加熱面（ t =膜厚）に至るまでのグラフは傾きが負の領域（ $dD/dt < 0$ ）のみからなるものであってもよいし、傾きが負の領域と傾きがゼロの領域（ $dD/dt = 0$ ）が混在するものであってもよいし、傾きが負の領域と正の領域（ $dD/dt > 0$ ）が混在するものであってもよい。好ましいのは、傾きが負の領域（ $dD/dt < 0$ ）のみからなるものであるか、傾きが負の領域と傾きがゼロの領域（ $dD/dt = 0$ ）が混在するものである。更に好ましいのは、傾きが負の領域（ $dD/dt < 0$ ）のみからなるものである。

[0021] 傾きが負の領域の中には少なくとも膜の非加熱面が含まれることが好ましい。傾きが負の領域（ $dD/dt < 0$ ）においては、傾きが常に一定であっても異なってもよい。例えば、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は傾きが負の領域（ $dD/dt < 0$ ）のみからなるものである場合、膜の非加熱面

における dD/dt よりも膜の加熱面における dD/dt が大きい態様をとることができる。また、結晶性ポリマー微孔性膜の非加熱面から加熱面に向かうにしたがって徐々に dD/dt が大きくなる態様（絶対値が小さくなる態様）をとることができる。

[0022] 第2の態様でいう「単層構造」からは、2以上の層を貼り合わせたり積層したりすることにより形成される複層構造は除外される。即ち、第2の態様でいう「単層構造」とは、複層構造に存在する層と層の間の境界を有しない構造を意味する。第2の態様では、膜中に、非加熱面の平均孔径よりも小さくかつ加熱面の平均孔径よりも大きな平均孔径を有する面が存在することが好ましい。

[0023] 本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、第1の態様の特徴と第2の態様の特徴を両方とも兼ね備えているものが好ましい。即ち、結晶性ポリマー微孔性膜の非加熱面の平均孔径が加熱面の平均孔径よりも大きくて、非加熱面から加熱面に向けて平均孔径が連続的に変化しており、かつ単層構造であるものが好ましい。このような結晶性ポリマー微孔性膜であれば、非加熱面側から濾過を行ったときに一段と効率よく微粒子を捕捉することができ、濾過寿命も大きく改善することができるとともに、容易かつ安価に製造することもできる。

[0024] 前記結晶性ポリマー微孔性膜の膜厚は、 $1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ がより好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0025] 本発明においては、結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面の少なくとも一部が、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体で被覆され（親水化处理）、前記ラジカル重合体の少なくとも一部に、イオン交換基及びキレート基の少なくともいずれかを含む官能性化合物が付加されている（付加反応処理）。

ここで、前記露出表面には、結晶性ポリマー微孔性膜の露出している表面（第1の面及び第2の面）に加えて、孔部の周囲、孔部の内部も含まれる。

[0026] 前記ラジカル重合性モノマーを含む組成物は、アクリレート、メタクリレ

ート、アクリルアミド、アクリル酸及びこれらの誘導体から選択される少なくとも1種のラジカル重合性モノマーを含んでなり、更に必要に応じて、他のラジカル重合性モノマー、溶媒、ラジカル重合開始剤、光増感剤、酸化防止剤などのその他の成分を含む。

[0027] <ラジカル重合性モノマー>

前記ラジカル重合性モノマーとしては、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、アクリル酸及びこれらの誘導体から選択される少なくとも1種である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1-ヒドロキシ-2-プロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-1-プロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類；4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル等のグリシジル（メタ）アクリレート類；アミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等の第一アミン（メタ）アクリレート類；ウレタン（メタ）アクリレート類；アクリルアミド、メタクリルアミド、エタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド類；アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸類；アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の（メタ）アクリル酸クロライド類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、反応性化合物との反応性が良好である点で、グリシジル（メタ）アクリレート類、アクリル酸類が好ましい。

[0028] 前記ラジカル重合性モノマーが、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アクリルアミド基、イソシアネート基、及び酸クロライド基の少なくともいずれかを含むことが好ましい。

前記カルボキシル基を含むラジカル重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレートなどが挙げられる。

。前記アミノ基を含むラジカル重合性モノマーとしては、例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどが挙げられる。前記ヒドロキシル基を含むラジカル重合性モノマーとしては、例えば、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。前記エポキシ基を含むラジカル重合性モノマーとしては、例えば、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジルなどが挙げられる。前記アクリルアミド基を含むラジカル重合性モノマーとしては、例えば、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミドなどが挙げられる。前記イソシアネート基を含むラジカル重合性モノマーとしては、例えば、ウレタン（メタ）アクリレート類などが挙げられる。前記酸クロライド基を含むラジカル重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸クロライドなどが挙げられる。

前記ウレタン（メタ）アクリレート類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、市販品を用いることができる。該市販品としては、例えば、Desmodur HL（Bayer AG, Leverkusen製）、Roskydal UA VP LS 2265（Bayer AG, Leverkusen製）などが挙げられる。

[0029] 前記ラジカル重合性モノマーの前記組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.1質量%～30質量%が好ましく、0.2質量%～25質量%がより好ましく、0.3質量%～20質量%が特に好ましい。

前記含有量が、0.1質量%未満であると、前記結晶性ポリマーの微孔性膜全体を親水化することができないおそれがあり、30質量%を超えると、前記結晶性ポリマーの微孔性膜の孔部を塞いでしまい、透過流量を低下させるおそれがある。

[0030] <<ラジカル重合開始剤>>

前記ラジカル重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤及び熱ラジカル重合開始剤のいずれも好適に用いることができる。

[0031] ー光ラジカル重合開始剤ー

前記光ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、BASFジャパン株式会社から市販されているイルガキュア (Irgacure) シリーズ (例えば、イルガキュア 651、イルガキュア 754、イルガキュア 184、イルガキュア 2959、イルガキュア 907、イルガキュア 369、イルガキュア 379、イルガキュア 819 等)、ダロキュア (Darocure) シリーズ (例えば、ダロキュア TPO、ダロキュア 1173 等)、クオンタキュア (Quantacure) PDO、サートマー (Sartomer) 社から市販されているエザキュア (Ezacure) シリーズ (例えば、エザキュア TZM、エザキュア TZT 等) などが挙げられる。

[0032] ー熱ラジカル重合開始剤ー

前記熱ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル、三新化学社から市販されている S I シリーズ (例えば、S I - 100 等) などが挙げられる。

[0033] 前記ラジカル重合開始剤の添加量としては、特に制限はないが、前記ラジカル重合性モノマー 100 質量部に対して、0.1 質量部～20 質量部が好ましく、0.5 質量部～15 質量部がより好ましく、1.0 質量部～10 質量部が特に好ましい。

前記添加量が、0.1 質量部未満であると、重合反応が遅くなることがあり、20 質量部を超えると、膜強度が脆くなることがある。

[0034] <<溶媒>>

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン (MEK) 等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチル

スルホキシドなどが挙げられる。

[0035] <<光増感剤>>

前記組成物には、必要に応じて光増感剤を併用することができる。前記光増感剤を使用することにより、反応性が向上し、硬化物の機械強度や接着強度を向上させることができる。

前記光増感剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過氧化物、レドックス系化合物、アゾ及びジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられ、具体的には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体；その他、 α , α -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記光増感剤の市販品としては、例えば、Anthracure（登録商標）UVS-1331（川崎化成工業株式会社製）、カヤキュアDET-X-S（日本化薬株式会社製）などが挙げられる。

[0036] <<酸化防止剤>>

前記組成物には、本発明の効果を損なわない限り、酸化防止剤等のその他の添加剤などを含有することができる。

前記酸化防止剤の市販品としては、例えば、ジブチルヒドロキシルエン（BHT）；イルガノックス1010、イルガノックス1035FF、イルガノックス565（いずれもBASFジャパン株式会社製）などが挙げられ

る。

[0037] 本発明の結晶性ポリマー微孔性膜において、結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面の少なくとも一部が、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体で被覆されていることは、被覆前の膜と、被覆後の膜とをそれぞれ細かくして、前記結晶性ポリマー微孔性膜をメタノール、水、DMF等の溶媒で抽出し、その抽出物の成分をNMR、IR等を用いて測定及び解析することで確認することができる。

また、前記結晶性ポリマー微孔性膜を溶媒に抽出することができない場合には、膜ごと細かく切り刻み、KBrとまぶした状態で、IRにより測定及び解析を行うこと、及び超臨界メタノールを用いて、ポリマーを分解しつつ、そのコンポーネントをMASS、NMR、IR等で測定及び解析することで確認することができる。

[0038] また、前記ラジカル重合体に後述する官能性化合物が付加反応していることは、膜ごと細かく切り刻み、KBrをまぶした状態で、IRにより測定及び解析を行うこと、及び超臨界メタノールを用いて、ポリマーを分解しつつ、そのコンポーネントをMASS、NMR、IR等で測定及び解析することで確認することができる。

[0039] 本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、前記結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面の少なくとも一部が、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体で被覆されているので、結晶性ポリマー微孔性膜の露出している表面（第1の面及び第2の面）に加えて、孔部の周囲、及び孔部の内部が均一に被覆され、よって、親水性が高く、濾過寿命が長く、透過流量に優れる。

一方、結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面の少なくとも一部が、予め重合されたラジカル重合体で被覆されていると、露出表面の被覆、特に孔部の周囲、及び孔部の内部の被覆が不均一となることがあり、よって、十分な親水性が得られず、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜に比べて、濾過寿命及び透過流量の向上を図ることができない。

前記ラジカル重合体の被覆の分布及び程度は、例えば、エネルギー分散型 X 線一走査型電子顕微鏡分光法 (EDX-SEM) による元素分析で、露出表面における元素分布を調べることにより同定することができる。

[0040] また、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、前記結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面の少なくとも一部が、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体で被覆されているので、親水性を付与できると共に、非対称膜において顕著な非対称構造を形成し得、更なる濾過寿命の向上が図れる。これは、前記ラジカル重合体を、結晶性ポリマー微孔性膜の第 2 の面 (加熱面) 側の緻密部分にいくほど、第 1 の面 (非加熱面) 側の粗濾過部分よりも厚く付着させることができ、第 1 の面から第 2 の面に向かって平均粒径が連続的に変化する程度が大きくなる顕著な非対称構造を形成できるためであると考えられる。

このことは、以下に示す関係を満たすことから明らかである。

図 5 A に示すように、結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面に前記ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体を被覆する前 (親水化处理前) の結晶性ポリマー微孔性膜の第 1 の面における平均孔径 d_3 と、第 2 の面における平均孔径 d_4 との比 (d_3/d_4) と、

図 5 B に示すように、結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面に前記ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体を被覆した後 (親水化处理後) の結晶性ポリマー微孔性膜の第 1 の面における平均孔径を d_3' と、第 2 の面における平均孔径 d_4' との比 (d_3'/d_4') とが、次式、 $(d_3'/d_4')/(d_3/d_4) > 1$ 、を満たすことが好ましく、 $(d_3'/d_4')/(d_3/d_4) > 1.005$ がより好ましく、 $(d_3'/d_4')/(d_3/d_4) > 1.01$ が特に好ましい。前記 (d_3'/d_4') / (d_3/d_4) が 1 以下であると、粒子の目詰まり等により、寿命が極端に短くなることがある。

[0041] 前記ラジカル重合体の被覆率としては、前記結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面の少なくとも一部が被覆されていれば、特に制限はなく、前記結晶性

ポリマー微孔性膜の表面積などに応じて適宜調整することができ、例えば、特開平 8-283447 号公報に記載の気孔率に基づいて適宜調整することができる。即ち、前記表面積は、前記結晶性ポリマー微孔性膜の気孔率と相関関係を有し、気孔率との関係で前記ラジカル重合体の被覆率の最適化を図ることができ、具体的には、下記式（１）及び下記式（２）を用いて算出することができる。

前記気孔率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、６０％以上が好ましく、６０％～９５％がより好ましい。前記気孔率が、６０％未満であると、親水性が低くなり、前記結晶性ポリマー微孔性膜において所望の透過流量を得ることができないことがあり、９５％を超えると、前記結晶性ポリマー微孔性膜の強度が落ちることがある。

結晶性ポリマー微孔性膜の気孔率が低いほど、前記ラジカル重合体の被覆率が少なく、逆に、気孔率が高くなるほど、被覆率が多くなるが、その範囲は、下記式（１）及び下記式（２）で規定される範囲内にあればよい。

前記被覆率が、下記式（１）及び下記式（２）で規定される範囲より少ないと、親水性が高く、濾過寿命の長い結晶性ポリマー微孔性膜を得ることができないことがあり、前記範囲より大きいと、目詰まりを起こすことがある。

$$(C/5) - 11.5 \leq D \leq (C/5) - 9.5 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

$$D = (\text{ラジカル重合性モノマーの塗布質量} / \text{結晶性ポリマー微孔性膜質量}) \times 100 \quad \cdots \text{式 (2)}$$

（前記式（１）中、「C」は、結晶性ポリマー微孔性膜の気孔率（％）を表す。）

[0042] <官能性化合物>

前記官能性化合物としては、イオン交換基及びキレート基の少なくともいずれかを含む限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ラジカル重合体との反応性基、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

[0043] イオン交換基ー

前記イオン交換基は、金属イオン等をイオン結合により捕捉する官能基である。

前記イオン交換基としては、金属イオン等とイオン結合する官能基である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基等のカチオン交換基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アミノ基、4級アンモニウム塩基等のアニオン交換基などが挙げられる。

[0044] キレート基ー

前記キレート基は、金属イオン等をキレート（配位）結合により捕捉する官能基である。

前記キレート基としては、金属イオンとキレート（配位）結合する官能基である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ニトリロトリ酢酸誘導体（NTA）基、イミノジ酢酸基、イミノジエタノール基、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、ポルフィリン骨格、フタロシアニン骨格、環状エーテル、環状アミン、フェノール及びリジン誘導体、フェナンスロリン基、テルピリジン基、ビピリジン基、トリエチレンテトラアミン基、ジエチレントリアミン基、トリス（カルボキシメチル）エチレンジアミン基、ジエチレントリアミンペンタ酢酸基、ポリピラゾリルホウ酸基、1, 4, 7-トリアゾシクロノナン基、ジメチルグリオキシム基、ジフェニルグリオキシム基等の多座配位子などが挙げられる。

[0045] ラジカル重合体との反応性基ー

前記ラジカル重合体との反応性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基、若しくは、これらの誘導体基などが挙げられる。これらの中でも、アミノ基、ヒドロキシル基が好ましい。

前記反応性基を有する官能性化合物の具体例としては、反応性基がアミノ基である、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエタンスルホン酸、ホスホリ

ルエタノールアミン等；反応性基がヒドロキシル基である、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、コリン、ヒドロキシプロパンスルホン酸、グリセロ燐酸二ナトリウム五水和物等；その他として、エチレンスルフィド、オキセタン系化合物等環状化合物などが挙げられる。

[0046] ー官能性化合物の膜固定ー

結晶性ポリマー微孔性膜（結晶性ポリマーからなるフィルム）の孔壁面にラジカル重合性モノマーを被覆させ、重合させることで固定化するため、前記官能性化合物がラジカル重合体の側鎖に存在する反応基に付加反応することにより、非共有結合状態で、結晶性ポリマー微孔性膜に固定される。

また、官能性化合物が結晶性ポリマー微孔性膜に固定されたことは、例えば、特開2005-131482号公報に記載の逆滴定法などにより、確認することができる。

[0047] 前記官能性化合物を膜固定することにより、高流量化を図ることができる。

流量は、一般的には、下記式にあるように、孔径（D）、圧損（ ΔP ）、孔数（n）、膜厚（L）、液粘度（ η ）で決定される。官能性化合物を膜に固定することで、孔径は下がり流量は下がることが予想されていたが、実際には、高流量化が図れている。この理由として、親水性が向上したからだと推定している。

[数1]

$$Q = \frac{\pi D^4 \Delta P n}{128 L \eta}$$

[0048] （結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法）

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法は、親水化処理工程、付加反応処理工程、を少なくとも含み、結晶性ポリマーフィルム作製工程、非対称加熱工程、延伸工程、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

前記親水化処理、及び前記付加反応処理を併せて、機能化処理と称する。

[0049] <結晶性ポリマーフィルム作製工程>

結晶性ポリマーからなる未焼成の結晶性フィルムを製造する際に用いる結晶性ポリマー原料の種類としては、特に制限はなく、上述した結晶性ポリマーを好ましく用いることができる。これらの中でも、ポリエチレン、又はその水素原子がフッ素原子に置換された結晶性ポリマーが好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）がより好ましい。前記ポリテトラフルオロエチレンとしては、通常、乳化重合法により製造されたポリテトラフルオロエチレンを用いることができ、好ましくは乳化重合により得られた水性分散体を凝析することにより取得した微粉末状のポリテトラフルオロエチレンを使用することができる。

原料として使用する結晶性ポリマーの数平均分子量としては、500～50,000,000が好ましく、1,000～10,000,000がより好ましい。

原料として使用するポリテトラフルオロエチレンの数平均分子量としては、250万～1000万が好ましく、300万～800万がより好ましい。

前記ポリテトラフルオロエチレン原料としては、特に制限はなく、市場で販売されているポリテトラフルオロエチレン原料を適宜選択して使用してもよい。例えば、ダイキン工業株式会社製「ポリフロン・ファインパウダーF104U」などが好適に挙げられる。

[0050] 前記ポリテトラフルオロエチレン原料を押出助剤と混合した混合物を作製し、これをペースト押出して圧延することによりフィルムを調製することが好ましい。押出助剤としては、液状潤滑剤を用いることが好ましく、具体的には溶剤ナフサ、ホワイトオイルなどを例示することができる。前記押出助剤としては、市場で販売されているエッソ石油株式会社製「アイソパー」などの炭化水素油を用いることができる。前記押出助剤の添加量は、結晶性ポリマー100質量部に対して、20質量部～30質量部が好ましい。

[0051] ペースト押出しは、通常50℃～80℃にて行うことが好ましい。押出し

形状については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、通常は棒状にするのが好ましい。押出物は次いで圧延することによりフィルム状にする。圧延は、例えば、カレンダーロールにより50m/分の速度でカレンダー掛けすることにより行うことができる。圧延温度は、通常50℃～70℃に設定することができる。その後、フィルムを加熱することにより押出助剤を除去して結晶性ポリマー未焼成フィルムとすることが好ましい。このときの加熱温度は用いる結晶性ポリマーの種類に応じて適宜定めることができるが、40℃～400℃が好ましく、60℃～350℃がより好ましい。例えばポリテトラフルオロエチレンを用いる場合には、150℃～280℃が好ましく、200℃～255℃がより好ましい。加熱は、フィルムを熱風乾燥炉に通すなどの方法で行うことができる。このようにして製造される結晶性ポリマー未焼成フィルムの厚みは、最終的に製造しようとする結晶性ポリマー微孔性膜の厚みに応じて適宜調整することができ、後の工程で延伸を行う場合には、延伸による厚みの減少も考慮して調整することが好ましい。

なお、結晶性ポリマー未焼成フィルムの製造に際しては、「ポリフロンハンドブック」（ダイキン工業株式会社発行、1983年改訂版）に記載されている事項を適宜採用することができる。

[0052] <非対称加熱工程>

前記非対称加熱工程は、結晶性ポリマーからなるフィルムの一の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を形成した半焼成フィルムを形成する工程である。

ここで、前記半焼成とは、結晶性ポリマーをその焼成体の融点以上であり、かつ、その未焼成体の融点+15℃以下の温度で加熱処理することを意味する。

また、本発明において、結晶性ポリマーの未焼成体とは、焼成の加熱処理をしていないものを意味する。また、結晶性ポリマーの融点とは、結晶性ポリマー未焼成体を示差走査熱量計により測定した際に現れる吸熱カーブのピ

ークの温度を意味する。前記焼成体の融点及び未焼成体の融点は、結晶性ポリマーの種類や平均分子量等により変化するが、 $50^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $80^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

このような温度は、以下のように考えることができる。例えば、結晶性ポリマーがポリテトラフルオロエチレンである場合には、焼成体の融点が約 324°C で未焼成体の融点が約 345°C である。したがって、半焼成体にするには、ポリテトラフルオロエチレンフィルムの場合、 $327^{\circ}\text{C}\sim 360^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $335^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、例えば 345°C の温度に加熱する。半焼成体は、融点約 324°C のものと融点約 345°C のものが混在している状態である。

[0053] 前記半焼成は、結晶性ポリマーからなるフィルムの一の面（加熱面）を加熱して行う。これにより、厚み方向に非対称に加熱温度を制御することができ、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜を容易に製造することができる。

また、結晶性ポリマーからなるフィルムの厚み方向の温度勾配としては、非加熱面と加熱面の温度差は 30°C 以上が好ましく、 50°C 以上がより好ましい。

[0054] 前記加熱方法としては、熱風を吹き付ける方法、熱媒に接触させる方法、加熱した材料に接触させる方法、赤外線を照射する方法、マイクロ波等電磁波による加熱などの種々の方法が使用できる。

前記加熱方法としては、特に制限はされないが、フィルムの表面に加熱物を接触させる方法、赤外線照射が特に好ましい。加熱物としては、加熱ロールを選択することが特に好ましい。加熱ロールであれば、工業的に流れ作業で連続的に半焼成を行うことができ、しかも温度制御や装置のメンテナンスも容易である。加熱ロールの温度は、上記の半焼成体にする際の温度に設定することができる。加熱ロールにフィルムを接触させる時間は、目的とする半焼成が十分に進行するのに必要な時間であり、 30 秒間～ 120 秒間が好ましく、 45 秒間～ 90 秒間がより好ましく、 60 秒間～ 80 秒間が更に好ましい。

[0055] 前記赤外線照射としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記赤外線の一般的な定義は「実用赤外線」（人間と歴史社、1992年発行）を参考にすることができる。本発明において、前記赤外線とは、波長が $0.74\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$ の電磁波を意味し、そのうち波長が $0.74\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の範囲を近赤外線とし、波長が $3\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$ の範囲を遠赤外線とする。

[0056] 本発明においては、半焼成フィルムの非加熱面と加熱面での温度差がある方が好ましいため、表層の加熱に有利な遠赤外線が好ましく使用される。

前記赤外線照射を行う装置の種類としては、目的の波長の赤外線が照射できれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、赤外線照射に用いる発熱体としては、一般的に、近赤外線は電球（ハロゲンランプ）、遠赤外線はセラミック、石英、金属酸化面などの発熱体を用いることができる。

また、赤外線照射であれば、工業的に流れ作業で連続的に半焼成を行うことができ、しかも温度制御や装置のメンテナンスも容易である。また非接触であるため、クリーン、かつ毛羽立ちのような欠陥が生じることがない。

前記赤外線照射によるフィルム表面温度は、赤外線照射装置の出力、赤外線照射装置とフィルム表面の距離、照射時間（搬送速度）、雰囲気温度で制御でき、上記の半焼成体にする際の温度に設定することができるが、 $327^{\circ}\text{C}\sim 380^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $335^{\circ}\text{C}\sim 360^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。前記表面温度が、 327°C 未満であると、結晶状態が変化せず、孔径制御ができなくなることがあり、 380°C を超えると、フィルム全体が溶融することにより過度に形状が変形したり、ポリマーの熱分解が生じることがある。

前記赤外線の照射時間は、特に制限はなく、目的とする半焼成が十分に進行するのに必要な時間であり、30秒間～120秒間が好ましく、45秒間～90秒間がより好ましく、60秒間～80秒間が更に好ましい。

[0057] 前記非対称加熱工程における加熱は、連続的に行ってもよく、又は何度か

に分割して間欠的に行ってもよい。

連続的にフィルムの加熱面を加熱する場合には、フィルムの加熱面と非加熱面とで温度勾配を保持するため、加熱面の加熱と同時に非加熱面を冷却することが好ましい。

前記非加熱面を冷却する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば冷風を吹き付ける方法、冷媒に接触させる方法、冷却した材料に接触させる方法、放冷による冷却等の種々の方法が使用でき、好ましくは、フィルムの非加熱面に冷却物を接触させることにより行う。冷却物としては、冷却物としては、冷却ロールを選択することが特に好ましい。冷却ロールであれば、加熱面の加熱と同様に、工業的に流れ作業で連続的に半焼成を行うことができ、しかも温度制御や装置のメンテナンスも容易である。冷却ロールの温度は、上記の半焼成体にする際の温度と差を生じさせるように設定することができる。冷却ロールにフィルムを接触させる時間は、目的とする半焼成が十分に進行するのに必要な時間であり、加熱工程と同時進行で行うことを前提とすると、通常30秒間～120秒間であり、好ましくは45秒間～90秒間であり、より好ましくは60秒間～80秒間である。

加熱ロール及び冷却ロールの表面材質は、一般に耐久性に優れるステンレス鋼とすることができ、特にSUS316を挙げることができる。本発明の製造方法では、フィルムの非加熱面を加熱及び冷却ロールに接触させることが好ましいが、該加熱及び冷却ロールよりも低い温度に設定されたローラーをフィルムの加熱面に接触させても構わない。例えば、常温に維持されたローラーをフィルム加熱面から圧接させて、フィルムを加熱ロールにフィットさせるようにしてもよい。また、加熱ロールに接触させる前又は後において、フィルムの加熱面をガイドロールに接触させても構わない。

また、前記非対称加熱工程を間欠的に行う場合にも、フィルムの加熱面を間欠的に加熱及び非加熱面を冷却して、非加熱面の温度上昇を抑制することが好ましい。

[0058] <延伸工程>

前記延伸工程は、前記半焼成フィルムを延伸する工程である。

前記延伸としては、前記半焼成フィルムの長手方向と幅方向の両方について行うことが好ましい。この際、長手方向と幅方向について、それぞれ逐次延伸を行ってもよいし、同時に二軸延伸を行ってもよい。

長手方向と幅方向について、それぞれ逐次延伸を行う場合には、まず、長手方向の延伸を行ってから幅方向の延伸を行うことが好ましい。

前記長手方向の延伸倍率は、4倍～100倍が好ましく、8倍～90倍がより好ましく、10倍～80倍が更に好ましい。長手方向の延伸温度は、100℃～300℃が好ましく、200℃～290℃がより好ましく、250℃～280℃が特に好ましい。

前記幅方向の延伸倍率は、10倍～100倍が好ましく、12倍～90倍がより好ましく、15倍～70倍が更に好ましく、20倍～40倍が特に好ましい。幅方向の延伸温度は、100℃～300℃が好ましく、200℃～290℃がより好ましく、250℃～280℃が特に好ましい。

面積延伸倍率は、50倍～300倍が好ましく、75倍～280倍がより好ましく、100倍～260倍が更に好ましい。

延伸を行う際には、予め延伸温度以下の温度にフィルムを予備加熱しておいてもよい。

[0059] なお、前記延伸後に、必要に応じて熱固定を行うことができる。該熱固定の温度としては、通常、延伸温度以上で結晶性ポリマー焼成体の融点未満で行うことが好ましい。

[0060] <親水化処理工程>

前記親水化処理工程は、フィルムの露出表面に、少なくともラジカル重合性モノマーを含む組成物を付与し、該ラジカル重合性モノマーを重合させる工程である。

[0061] 前記親水化処理工程における少なくともラジカル重合性モノマーを含む組成物の付与方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すること

ができ、例えば、前記フィルムを、前記組成物に浸漬する方法、前記フィルムを、前記組成物で塗布する方法などが挙げられる。

[0062] 次に、前記組成物を付与（浸漬乃至塗布）後のフィルムを紫外線照射処理又は加熱処理（アニール）することにより、前記組成物に含まれるラジカル重合性モノマーを重合させる。

前記少なくともラジカル重合性モノマーを含む組成物が、光ラジカル重合開始剤を含有する場合には、紫外線照射処理により、前記ラジカル重合性モノマーをラジカル重合させて、フィルムの露出表面にポリマーが被覆される。

前記紫外線照射処理の照度条件としては、 $1.0 \times 10^2 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、 $5.0 \times 10^2 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 5.0 \times 10^4 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ がより好ましい。

[0063] 前記少なくともラジカル重合性モノマーを含む組成物が、熱ラジカル重合開始剤を含有する場合には、加熱処理により、前記ラジカル重合性モノマーをラジカル重合させて、フィルムの露出表面にポリマーが被覆される。

前記加熱処理における温度としては、 $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $60^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $70^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ が特に好ましい。

前記加熱処理における時間としては、1分間～120分間が好ましく、1分間～100分間がより好ましく、1分間～80分間が特に好ましい。

前記アニール処理の温度が 50°C 未満乃至時間が1分間未満であると、親水化処理が促進しない、重合反応が進まないなど、耐水性、親水性などが失われることがあり、前記アニール処理の温度が 200°C を超え乃至時間が80分間を超えると、ラジカル重合性モノマーが分解することがある。

[0064] ー付加反応処理工程ー

前記付加反応工程は、前記ラジカル重合体の少なくとも一部に、イオン交換基及びキレート基の少なくともいずれかを含む官能性化合物を付加反応させる工程である。

[0065] 前記付加反応処理工程において、前記ラジカル重合体の少なくとも一部に

官能性化合物を付加反応させる方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(i) フィルム（多孔質膜）を、少なくともラジカル重合性モノマー及び官能性化合物を含む混合溶液に含浸させ、加熱処理（熱アニール）して、ラジカル重合性モノマーを重合させて被覆させる反応（親水化処理）と、ラジカル重合体の少なくとも一部と官能性化合物との付加反応を同時に引き起こす方法、(ii) フィルム（多孔質膜）を少なくともラジカル重合性モノマー及び官能性化合物を含む混合溶液に含浸させ、紫外線照射処理して、ラジカル重合性モノマーを重合させて被覆させ、続いて、加熱処理（熱アニール）して、前記ラジカル重合体の少なくとも一部と官能性化合物とを付加反応させる方法（親水化処理と付加反応との逐次反応）、(iii) フィルム（多孔質膜）を少なくともラジカル重合性モノマーを含む組成物に含浸させ、紫外線照射処理乃至加熱処理（熱アニール）して、ラジカル重合性モノマーを重合させて被覆させ、続いて、官能性化合物を含む溶液に含浸させ、加熱処理（熱アニール）して、前記ラジカル重合体の少なくとも一部と官能性化合物とを付加反応させる方法（親水化処理と付加反応との逐次反応）、などが挙げられる。

前記紫外線照射処理の照度条件としては、 $1.0 \times 10^2 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、 $5.0 \times 10^2 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 5.0 \times 10^4 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ がより好ましい。

前記加熱処理（熱アニール）における温度としては、 $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $50^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $50^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ が特に好ましい。

前記加熱処理における時間としては、0.5分間～300分間が好ましく、0.75分間～200分間がより好ましく、1分間～100分間が特に好ましい。

[0066] 本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、特に制限はなく、様々な用途に用いることができるが、以下に説明する濾過用フィルタとして好適に用いることができる。

[0067] (濾過用フィルタ)

本発明の濾過用フィルタは、本発明の前記結晶性ポリマー微孔性膜を有することを特徴とする。

本発明の結晶性ポリマー微孔性膜を濾過用フィルタとして用いるときは、その非加熱面（平均孔径が大きい面）をインレット側として濾過を行う。即ち、ポアサイズの大きな表面側をフィルタの濾過面に使用する。このように、平均孔径が大きい面（非加熱面）をインレット側として濾過を行うことにより、効率よく微粒子を捕捉することができる。

また、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜は、比表面積が大きいため、その表面から導入された微細粒子が最小孔径部分に到達する以前に吸着乃至付着によって除かれる。したがって、目詰まりを起こしにくく、長期間にわたって高い濾過効率を維持することができる。

[0068] 本発明の濾過用フィルタは、差圧 $0.1 \text{ kg} / \text{cm}^2$ として濾過を行った時に、少なくとも $5 \text{ ml} / \text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 以上の濾過が可能なものとすることができる。

本発明の濾過用フィルタの形状としては、ろ過膜をひだ折りするプリーツ型、ろ過膜をのり巻き状にするスパイラル型、円板状のろ過膜を積層させるフレーム・アンド・プレート型、ろ過膜を管状にするチューブ型などがある。これらの中でも、カートリッジあたりのフィルタのろ過に使用する有効表面積を増大させることができる点から、プリーツ型が特に好ましい。

また、劣化したろ過膜を取り換える際にフィルターエレメントのみを取り換えるエレメント交換式フィルターカートリッジと、フィルターエレメントをろ過ハウジングと一体に加工しハウジングごと使い捨てのタイプにしたカプセル式のフィルターカートリッジとに分類され、本発明の濾過用フィルタは、いずれとしても好適に用いることができる。

[0069] ここで、図1は、エレメント交換式のプリーツフィルターカートリッジエレメントの構造を示す展開図である。精密ろ過膜103は2枚の膜サポート102、104によってサンドイッチされた状態でひだ折りされ、集液口を

多数有するコアー１０５の廻りに巻き付けられている。その外側には外周カバー１０１があり、精密ろ過膜を保護している。円筒の両端にはエンドプレート１０６ａ、１０６ｂにより、精密ろ過膜がシールされている。エンドプレートはガスケット１０７を介してフィルターハウジング（不図示）のシール部と接する。ろ過された液体はコアーの集液口から集められ、流体出口１０８から排出される。

[0070] カプセル式のプリーツフィルターカートリッジを図２及び図３に示す。

図２はカプセル式フィルターカートリッジのハウジングに組込まれる前の精密ろ過膜フィルターエレメントの全体構造を示す展開図である。精密ろ過膜２は２枚のサポート１、３によってサンドイッチされた状態でひだ折りされ、集液口を多数有するフィルターエレメントコア７の廻りに巻き付けられている。その外側にはフィルターエレメントカバー６があり、精密ろ過膜を保護している。円筒の両端には上部エンドプレート４、下部エンドプレート５により、精密ろ過膜がシールされている。

図３は、フィルターエレメントがハウジングに組込まれて一体化されたカプセル式のプリーツフィルターカートリッジの構造を示す。フィルターエレメント１０はハウジングベース１２とハウジングカバー１１よりなるハウジング内に組込まれている。下部エンドプレート５はＯリング８を介してハウジングベース１２中心部にある集水管（不図示）にシールされている。液体は液入口ノズル１３からハウジング内に入り、フィルターメディア９を通過し、フィルターエレメントコア７の集液口から集められ、液出口ノズル１４から排出される。ハウジングベース１２とハウジングカバー１１は通常溶着部１７で液密に熱融着される。ハウジング上部にエアーベント１５、ハウジング下部にドレン１６を有する。

[0071] 図２及び図３は、下部エンドプレート５とハウジングベース１２とのシールをＯリング８を介して行う例を示しているが、下部エンドプレート５とハウジングベース１２とのシールは熱融着や接着剤によって行われることもある。又はハウジングベース１２とハウジングカバー１１とのシールも熱融着

の他に、接着剤を用いる方法も可能である。図1～図3は、精密ろ過フィルターカートリッジの具体例であり、本発明はこれらの図に限定されるわけではない。

[0072] 本発明の結晶性ポリマー微孔性膜を用いた濾過用フィルタは、このように濾過機能がなくて長寿命であるという特徴を有することから、濾過装置をコンパクトにまとめることができる。従来の濾過装置では、多数の濾過ユニットを並列的に使用して濾過寿命の短さに対処していたが、本発明の濾過用フィルタを用いれば並列的に使用する濾過ユニットの数を大幅に減らすことができる。また、濾過用フィルタの交換期間も大幅に延ばすことができるため、メンテナンスにかかる費用や時間を節減できる。

[0073] 本発明の濾過用フィルタは、濾過が必要とされる様々な状況において使用することができ、気体、液体等の精密濾過に好適に用いられ、例えば、電子工業用洗浄水、医薬用水、医薬製造工程用水、食品水等の濾過、滅菌に用いられる。特に、本発明の濾過用フィルタはイオン吸着能に優れているため、イオン交換膜乃至イオン吸着膜として、例えば、超純水の作製にも効果的に用いられる。

実施例

[0074] 以下、本発明の実施例を説明するが、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。

[0075] (実施例1)

<結晶性ポリマー微孔性膜(1)の製造>

一半焼成フィルムの作製

数平均分子量が620万のポリテトラフルオロエチレンファインパウダー(ダイキン工業株式会社製、「ポリフロン・ファインパウダーF104U」)100質量部に、押出助剤として炭化水素油(エッソ石油株式会社製、「アイソパー」)27質量部を加え、丸棒状にペースト押出しを行った。これを、70℃に加熱したカレンダーロールにより50m/分の速度でカレンダー掛けして、ポリテトラフルオロエチレンフィルムを作製した。このフィル

ムを250℃の熱風乾燥炉に通して押出助剤を乾燥除去し、平均厚み100μm、平均幅150mm、比重1.55のポリテトラフルオロエチレン未焼成フィルムを作製した。

得られたポリテトラフルオロエチレン未焼成フィルムの一の面（加熱面）を345℃に加熱したロール（表面材質：SUS316）で1分間加熱して、半焼成フィルムを作製した。

[0076] 得られた半焼成フィルムを270℃にて長手方向に12.5倍にロール間延伸し、一旦巻き取りロールに巻き取った。その後、フィルムを305℃に予備加熱した後、両端をクリップで挟み、270℃で幅方向に30倍に延伸した。その後、380℃で熱固定を行った。得られた結晶性ポリマー微孔性膜の面積延伸倍率は、伸長面積倍率で260倍であった。

[0077] ー機能化処理ー

グリシジルアクリレート類として5質量%4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（日本化成株式会社製）と、キレート基を有する官能性化合物として5質量%N-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン三酢酸（株式会社同仁化学研究所製）と、光ラジカル重合開始剤として0.1質量%Irgacure907（BASFジャパン株式会社製）を含むメタノール・MEK混合溶液に、上記結晶性ポリマー微孔性膜を浸漬し、引き上げた結晶性ポリマー微孔性膜を、UV照射し、続いて、大気下で150℃、10分間アニール処理を行った。その後、メタノールで30分間浸漬して洗浄を行い、乾燥させることで、機能化した結晶性ポリマー微孔性膜（1）を作製した。

[0078] （実施例2）

＜結晶性ポリマー微孔性膜（2）の作製＞

実施例1における機能化処理を、下記の機能化処理に代えた以外は、実施例1と同様にして、機能化した結晶性ポリマー微孔性膜（2）を作製した。

[0079] ー機能化処理ー

5質量%アクリル酸（TCI社製）、光ラジカル重合開始剤として0.1

質量% Irgacure 907 (BASF ジャパン株式会社製) の、メタノール・MEK 混合溶液に、上記結晶性ポリマー微孔性膜を浸漬し、引き上げた結晶性ポリマー微孔性膜を、UV 照射した。続いて、塩化チオニル処理後、5.0 質量% ペンタエチレンヘキサミンのメタノール液に浸漬し、引き上げた結晶性ポリマー微孔性膜を、大気下で 150℃、10 分間アニール処理を行った。続いて、10 質量% エチレンスルフィド (東京化成工業株式会社製) トルエン溶液に浸漬させ、引き上げた結晶性ポリマー微孔性膜を、大気下で 100℃、10 分間アニール処理を行った。その後、メタノールで 30 分間浸漬して洗浄を行い、乾燥させることで、機能化した結晶性ポリマー微孔性膜 (2) を作製した。

なお、前記エチレンスルフィドと前記ペンタエチレンヘキサミンとの反応化合物が、キレート基を有する官能性化合物として機能する。

[0080] (実施例 3)

<結晶性ポリマー微孔性膜 (3) の作製>

実施例 1 において、メタノール・MEK 混合溶液に 5 質量% の N-(2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン三酢酸 (株式会社同仁化学研究所製) を、キレート基を有する官能性化合物として添加したことに代えて、5 質量% の 3-ヒドロキシプロパンスルホン酸 (東京化成工業株式会社製) を、反応性基がヒドロキシル基であるイオン交換基を有する官能性化合物として添加した以外は、実施例 1 と同様に結晶性ポリマー微孔性膜 (3) を作製した。

[0081] (比較例 1)

<結晶性ポリマー微孔性膜 (4) の作製>

実施例 1 において、機能化処理を行わない以外は、実施例 1 と同様にして、ポリテトラフルオロエチレンの非対称膜である前記結晶性ポリマー微孔性膜からなる、比較例 1 の結晶性ポリマー微孔性膜 (4) を作製した。

[0082] (比較例 2)

<結晶性ポリマー微孔性膜 (5) の作製>

実施例 2 において、結晶性ポリマー微孔性膜を用いることに代えて、ポリテトラフルオロエチレン微孔性膜（日本ゴア株式会社製：対称膜）を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして、比較例 2 の結晶性ポリマー微孔性膜（5）を作製した。

[0083] （比較例 3）

＜結晶性ポリマー微孔性膜（6）の作製＞

実施例 1 における機能化処理を、下記の機能化処理に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の結晶性ポリマー微孔性膜（6）を作製した。すなわち、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体で被覆し、該ラジカル重合体の少なくとも一部に官能性化合物を付加反応する代わりに、予め重合させたラジカル重合体（ポリマー）で被覆し、該ラジカル重合体の少なくとも一部に官能性化合物を付加反応した。

[0084] ー機能化処理ー

5 質量％ 4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルのラジカル重合体の MEK 溶液に、結晶性ポリマー微孔性膜を浸漬し、乾燥させ、続いて、5 質量％ N-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン三酢酸（株式会社同仁化学研究所製）のメタノール液に浸漬し、引き上げた結晶性ポリマー微孔性膜を、大気下で 150℃、10 分間アニール処理を行った。

これにより、機能化した結晶性ポリマー微孔性膜（6）を作製した。

[0085] ＜評価＞

作製した実施例 1～3 及び比較例 1～3 における各結晶性ポリマー微孔性膜について、以下のように評価した。

[0086] ＜＜平均孔径の測定、及び孔の形状評価＞＞

実施例 1～3 及び比較例 1～3 における各結晶性ポリマー微孔性膜を該結晶性ポリマー微孔性膜の長手方向に沿って裁断し、該結晶性ポリマー微孔性膜の厚み方向における裁断面を、走査型電子顕微鏡（日立 S-4000 型、蒸着は日立 E1030 型、いずれも株式会社日立製作所製）で膜表面の写真（SEM 写真、倍率 1,000 倍～5,000 倍）をとり、得られた写真を

画像処理装置（本体名：日本アビオニクス株式会社製、TVイメージプロセッサTVIP-4100II、制御ソフト名：ラトックシステムエンジニアリング株式会社製、TVイメージプロセッサイメージコマンド4198）に取り込んで結晶性ポリマー繊維のみからなる像を得た。得られた像について100個の孔径を測定し、演算処理することにより、平均孔径を求めた。

[0087] 結晶性ポリマー微孔性膜の厚み方向における裁断面における孔部形状の容易な理解のために、模式図を用いて説明する。

図4Aは、比較例2における機能化処理前（親水化処理及び付加反応処理前）の対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。

この図4Aにおける機能化処理前（親水化処理及び付加反応処理前）の対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜40の第1の面における平均孔径を d_1 とし、第2の面における平均孔径を d_2 としたとき、観察したSEM像における d_1 と d_2 との比（ d_1/d_2 ）は、1.0であった。

図4Bは、比較例2における機能化処理後（親水化処理及び付加反応処理後）の対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。

この図4Bにおける機能化処理後（親水化処理及び付加反応処理後、被覆部45）の対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜40の第1の面における平均孔径を d_1' とし、第2の面における平均孔径を d_2' としたとき、観察したSEM像における d_1' と d_2' との比（ d_1'/d_2' ）は、1.0であった。

したがって比較例2における（ d_1'/d_2' ）／（ d_1/d_2 ）は、1.0であった。このように非対称加熱処理を行っていない比較例2の対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜では、機能化処理（親水化処理及び付加反応処理）前後での比（ d_1/d_2 ）と比（ d_1'/d_2' ）とに変化がないことが分かった。

[0088] 次に、図5Aは、実施例1における機能化処理前（親水化処理及び付加反

応処理前)の非対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。

この図5 Aにおける機能化処理前(親水化処理及び付加反応処理前)の非対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜50の第1の面における平均孔径を d_3 とし、第2の面における平均孔径を d_4 としたとき、観察したSEM像における d_3 と d_4 との比(d_3/d_4)は、1.5であった。

図5 Bは、実施例1における機能化処理後(親水化処理及び付加反応処理後)の非対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜の裁断面を模式的に示す図である。

この図5 Bにおける機能化処理後(親水化処理及び付加反応処理後、被覆部55)の非対称孔を有する結晶性ポリマー微孔性膜50の第1の面における平均孔径を d_3' とし、第2の面における平均孔径を d_4' としたとき、観察したSEM像における d_3' と d_4' との比(d_3'/d_4')は、15.9であった。

したがって実施例1における(d_3'/d_4')/(d_3/d_4)は、1.06であった。

[0089] この実施例1における機能化処理後(親水化処理及び付加反応処理後)の結晶性ポリマー微孔性膜の比(d_3'/d_4')と、実施例1における機能化処理前(親水化処理及び付加反応処理前)の結晶性ポリマー微孔性膜における比(d_3/d_4)との比較から、機能化処理前(親水化処理及び付加反応処理前)により、第1の面(非加熱面)における平均孔径と、第2の面(加熱面)における平均孔径との比を大きくとることができることが分かった。

この結果は、SEM像観察前の予想に反し、結晶性ポリマー微孔性膜50の平均孔径が第1の面から第2の面に向かって平均孔径が連続的に変化することに加え、結晶性ポリマーを用いた機能化処理後における被覆部55の厚みが、第1の面から第2の面に向かって厚みが増加する方向に連続的に変化することに基づくものである。これは、被覆部55を、結晶性ポリマー微孔性膜の第2の面(加熱面)側の緻密部分にいくほど、第1の面(非加熱面)

側の粗濾過部分よりも厚く付着させることができ、第1の面から第2の面に向かって平均粒径が連続的に変化する程度が大きい、顕著な非対称構造を形成できるためであると考えられる。

このような結果から、実施例1における結晶性ポリマー微孔性膜(1)においては、親水性に優れることに加え、第1の面における平均孔径と、第2の面における平均孔径との比を大きくとることができるので、目詰まりまでの濾過寿命(濾過流量)を大幅に改善できることが明らかになった。

[0090] 同様に、実施例2では、 $d_3/d_4 = 1.5$ の非対称孔を有する膜に対して、機能化処理後(親水化処理及び付加反応処理後)、 $d_3'/d_4' = 1.5.6$ となり、 $(d_3'/d_4')/(d_3/d_4) = 1.04$ であった。

同様に、実施例3では、 $d_3/d_4 = 1.5$ の非対称孔を有する膜に対して、機能化処理後(親水化処理及び付加反応処理後)、 $d_3'/d_4' = 1.5.9$ となり、 $(d_3'/d_4')/(d_3/d_4) = 1.06$ であった。

同様に、比較例1では、 $d_3/d_4 = 1.5$ の非対称孔を有する膜に対して、機能化処理(親水化処理)を行っていないので、孔径の変化はなかった。

同様に、比較例3では、 $d_3/d_4 = 1.5$ の非対称孔を有する膜に対して、機能化処理後(親水化処理及び付加反応処理後)、 $d_3'/d_4' = 1.5.3$ となり、 $(d_3'/d_4')/(d_3/d_4) = 1.02$ であった。

[0091] <<親水性の評価>>

次に、作製した実施例1～3及び比較例1～3の各結晶性ポリマー微孔性膜について、親水性を評価した。

各結晶性ポリマー微孔性膜の親水性は、特許第3075421号公報を参考にして評価した。具体的には、以下のようにして評価した。

初期親水性は、高さ5cmのところから水滴をサンプル表面に落とし、水滴が吸収されるかどうかについて、下記基準で評価した。結果を表1に示す。

[評価基準]

A：即時に吸収した

B：自然に吸収した

C：加圧してのみ吸収、又は吸収されないが接触角が減少した

D：吸収されない。即ち、水を撥ねる。このD評価は、多孔性フッ素樹脂材料に特有である

[0092] <<濾過テスト>>

実施例1～3及び比較例1～3の各結晶性ポリマー微孔性膜について、濾過テストを行った。まず、ポリスチレンラテックス（平均粒子サイズ1.5 μm ）を0.01質量%含有する水溶液を、差圧10kPaとして、濾過し、目詰まるまでの透過量を表1に示す。

[0093] <<流量テスト>>

実施例1～3及び比較例1～3の各結晶性ポリマー微孔性膜について、以下のようにして流量テストを行った。

流量測定は、JIS K3831に従い以下の条件で行った。試験方法の種類は「加圧濾過試験方法」を用い、サンプルは直径13mmの円形に切り出し、ステンレス製のホルダーにセットして測定を行った。試験液としてはイオン交換水を用い、圧力10kPaにおいて100mLの試験液を濾過するのに要した時間を測り、流量（ $\text{L}/\text{min} \cdot \text{m}^2$ ）を計算した。結果を表1に示す。

[0094] [表1]

	親水性	濾過テスト (mL/cm^2)	流量テスト ($\text{L}/\text{min} \cdot \text{m}^2$)	$(d_1'/d_2')/(d_1/d_2)$	$(d_3'/d_4')/(d_3/d_4)$
実施例1	A	162	130	—	1.06
実施例2	A	173	115	—	1.04
実施例3	A	170	120	—	1.06
比較例1	D	測定不能	測定不能	—	1.0
比較例2	A	89	64	1.0	—
比較例3	A	64	51	—	1.02

[0095] 表1の結果から、実施例1～3及び比較例2～3は、親水性があり、比較例1は、親水性が全くないことがわかる。

また、濾過テストにおいては、比較例1の結晶性ポリマー微孔性膜は、親水性がなく、測定不能であった。また、比較例2～3は、 $100\text{mL}/\text{cm}^2$

を超えなかった。

これに対し、実施例 1～3 の各結晶性ポリマー微孔性膜は、従来必要とされていたイソプロパノールによるプレ親水化処理が不要で、かつ $100 \text{ mL} / \text{cm}^2$ 以上まで濾過が可能であり、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜を用いることにより濾過寿命が改善されることが分かった。

また、流量テストにおいても、比較例 1 の結晶性ポリマー微孔性膜は、親水性がなく、測定不可能であり、比較例 2～3 は、 $100 \text{ L} / \text{min} \cdot \text{m}^2$ を超えなかった。これに対し、実施例 1～3 の各結晶性ポリマー微孔性膜は、 $100 \text{ L} / \text{min} \cdot \text{m}^2$ 以上で、本発明の結晶性ポリマー微孔性膜を用いることにより、大幅に流量が向上することが判った。

濾過寿命及び流量が改善される理由としては、泡透過能が向上して、泡による目詰まりが減少することによるものと考えられる。

[0096] <<耐水性の評価>>

実施例 1～3 及び比較例 1～3 における各結晶性ポリマー微孔性膜に対し、 200 mL の水を 100 kPa の圧力条件下で通す過程を 5 回繰り返した。乾燥は、1 回通すごとに行った。

耐水性の評価は、以上の過程を経た実施例 1～3 及び比較例 1～3 における各結晶性ポリマー微孔性膜に対し、前記親水性の評価における判断基準（A～D）に基づき評価することで行った。結果を表 2 に示す。

[0097] [表2]

	耐水性
実施例1	A
実施例2	A
実施例3	A
比較例1	測定不能
比較例2	A
比較例3	A

表 2 中、「測定不能」は、親水性に乏しいため、評価できなかったことを示す。

[0098] <<イオン吸着性能の評価>>

イオン吸着性能の評価は、実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 の各結晶性ポリマー微孔性膜について、特開平 2 - 1 8 7 1 3 6 号公報を参考にした。具体的には、1 0 p p m の各金属イオン（銀、ナトリウム）含有水溶液を 1 L 調製し、実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 における各結晶性ポリマー微孔性膜に、該水溶液 1 0 m L を透過させ、透過後の水溶液中に含まれる金属イオン濃度を測定することにより行った。結果を表 3 に示す。

[0099] [表3]

	銀	ナトリウム
実施例 1	1 ppm 未満	10 ppm
実施例 2	1 ppm 未満	10 ppm
実施例 3	8 ppm	1 ppm 未満
比較例 1	測定不能	測定不能
比較例 2	1 ppm 未満	10 ppm
比較例 3	5 ppm	10 ppm

表 3 中、「測定不能」は、親水性に乏しいため、評価できなかったことを示す。

[0100] （実施例 4）

ーフィルターカートリッジ化ー

ポリプロピレン不織布 2 枚の間に、実施例 1 で作製した結晶性ポリマー微孔性膜を挟んで、ひだ幅 1 0 . 5 m m にブリーツし、その 1 3 8 山分のひだをとって円筒状に丸め、その合わせ目をインパルスシーラーで溶着した。円筒の両端 2 m m ずつを切り落とし、その切断面をポリプロピレン性のエンドプレートに熱溶着してエレメント交換式のフィルターカートリッジに仕上げた。

作製した本発明のフィルターカートリッジは、内蔵する結晶性ポリマー微孔性膜が親水性であるため、水系の処理において煩雑なプレ親水化処理が不要である。また、結晶性ポリマーを用いているため耐溶剤性に優れる。更に孔部が非対称構造を有するため、大流量かつ目詰まりを起こしにくく長寿命であった。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明の結晶性ポリマー微孔性膜及びこれを用いた濾過用フィルタは、耐熱性及び耐薬品性に優れているため、濾過が必要とされる様々な状況において使用することができ、気体、液体等の精密濾過に好適に用いられ、例えば、電子工業用洗浄水、医薬用水、医薬製造工程用水、食品水等の濾過、滅菌、高温濾過などに幅広く用いることができる。

符号の説明

[0102]	1	一次側サポート
	2	精密ろ過膜
	3	二次側サポート
	4	上部エンドプレート
	5	下部エンドプレート
	6	フィルターエレメントカバー
	7	フィルターエレメントコア
	8	Oリング
	9	フィルターメディア
	10	フィルターエレメント
	11	ハウジングカバー
	12	ハウジングベース
	13	液入口ノズル
	14	液出口ノズル
	15	エアーベント
	16	ドレン
	17	溶着部
	101	外周カバー
	102	膜サポート
	103	精密ろ過膜
	104	膜サポート

105 コアー
106 a、106 b エンドプレート
107 ガスケット
108 液体出口

請求の範囲

- [請求項1] 非対称孔構造を有する結晶性ポリマー微孔性膜であって、
前記結晶性ポリマー性微孔膜の露出表面の少なくとも一部が、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を重合させてなるラジカル重合体で被覆され、前記ラジカル重合体の少なくとも一部に、イオン交換基及びキレート基の少なくともいずれかを含む官能性化合物が付加反応してなり、前記ラジカル重合性モノマーが、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、アクリル酸及びこれらの誘導体から選択される少なくとも1種であることを特徴とする結晶性ポリマー微孔性膜。
- [請求項2] ラジカル重合性モノマーが、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アクリルアミド基、イソシアネート基、及び酸クロライド基の少なくともいずれかを含む請求項1に記載の結晶性ポリマー微孔性膜。
- [請求項3] 官能性化合物が、ラジカル重合体との反応性基を有する化合物である請求項1から2のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜。
- [請求項4] 第1の面における平均孔径が、第2の面における平均孔径よりも大きく、かつ前記第1の面から前記第2の面に向かって平均孔径が連続的に変化する複数の孔部を有する請求項1から3のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜。
- [請求項5] 露出表面にラジカル重合性モノマー重合体を被覆前の結晶性ポリマー微孔性膜の第1の面における平均孔径 d_3 と、第2の面における平均孔径 d_4 との比 (d_3/d_4) と、
露出表面にフッ素系界面活性剤を被覆後の結晶性ポリマー微孔性膜の第1の面における平均孔径を d_3' と、第2の面における平均孔径 d_4' との比 (d_3'/d_4') とが、次式、 $(d_3'/d_4')/(d_3/d_4) > 1$ 、を満たす請求項1から4のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜。
- [請求項6] 結晶性ポリマーが、ポリテトラフルオロエチレンである請求項1か

ら5のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜。

[請求項7] 非対称孔構造を有する結晶性ポリマー微孔性膜の露出表面に、ラジカル重合性モノマーを含む組成物を付与し、該ラジカル重合性モノマーを重合させる親水化工程と、

前記ラジカル重合体の一部に、イオン交換基及びキレート基の少なくともいずれかを含む官能性化合物を付加反応させる付加反応処理工程とを含み、

前記ラジカル重合性モノマーが、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、アクリル酸及びこれらの誘導体から選択される少なくとも1種であることを特徴とする結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

[請求項8] 結晶性ポリマーからなるフィルムの一の面を加熱して、該フィルムの厚み方向に温度勾配を形成した半焼成フィルムを形成する非対称加熱工程と、

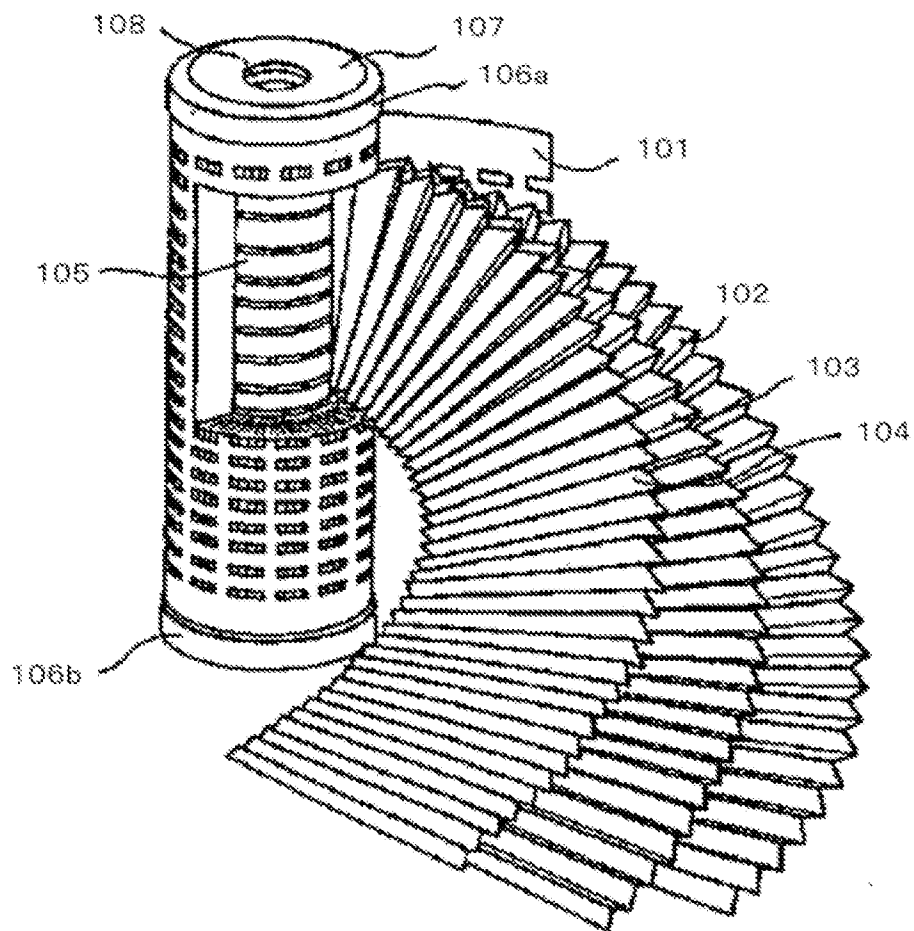
前記半焼成フィルムを延伸して非対称孔構造を有する結晶性ポリマー微孔性膜を形成する延伸工程と、を更に含む請求項7に記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

[請求項9] ラジカル重合性モノマーが、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アクリルアミド基、イソシアネート基、及び酸クロライド基の少なくともいずれかを含む請求項7から8のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

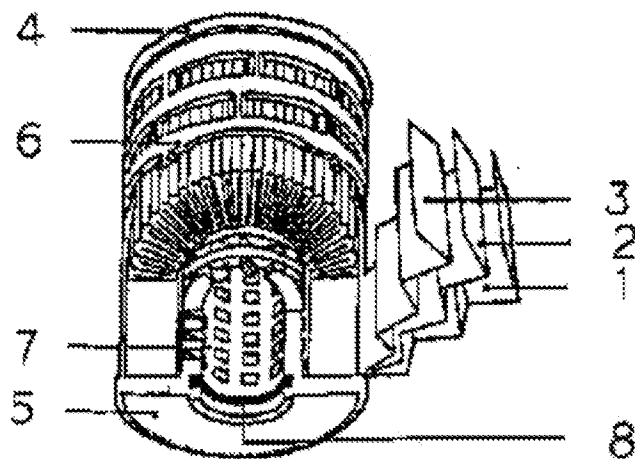
[請求項10] 官能性化合物が、ラジカル重合体との反応性基を有する化合物である請求項7から9のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜の製造方法。

[請求項11] 請求項1から6のいずれかに記載の結晶性ポリマー微孔性膜を有することを特徴とする濾過用フィルタ。

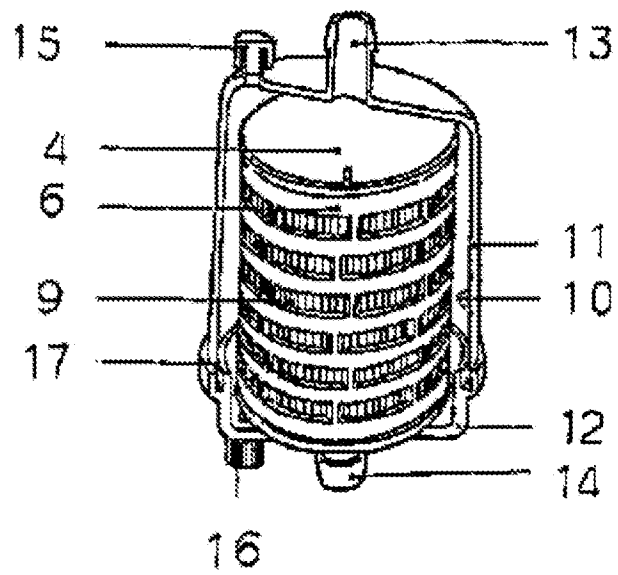
[図1]



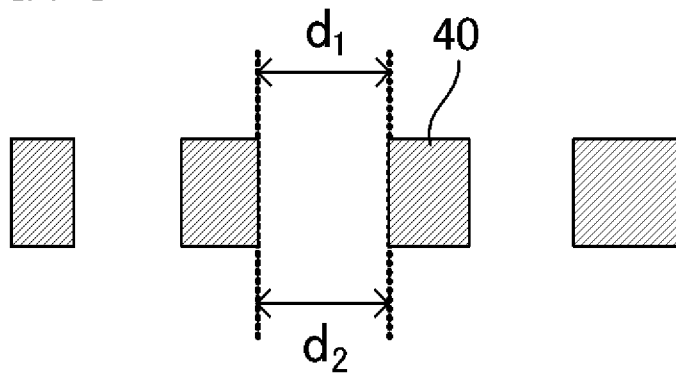
[図2]



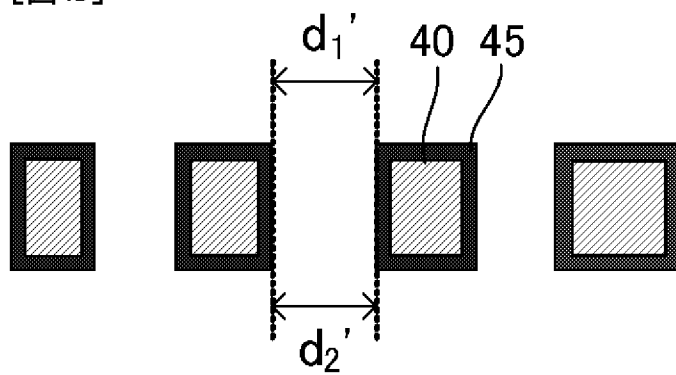
[図3]



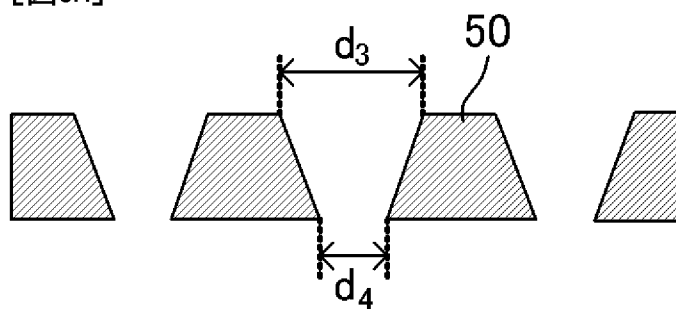
[図4A]



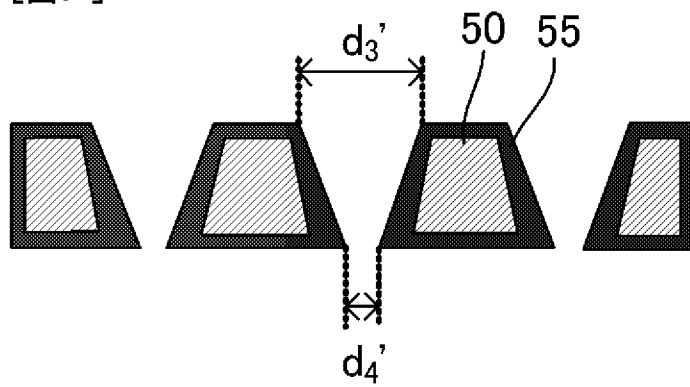
[図4B]



[図5A]



[図5B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/82(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/36(2006.01)i, C08J9/40(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)

B01D71/82, B01D69/12, B01D71/36, C08J9/40

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 2005-528213 A (Millipore Corp.), 22 September 2005 (22.09.2005), claims 6 to 8, 20; paragraph [0039]; examples 1 to 5 & US 2003/0226799 A1 & EP 1511558 A1 & WO 2003/103814 A1	1-11
Y	Joseph E. Gabriels, Using A New, Fast Flow, Low Protein Binding Membrane for Sterile Filtration, APPLICATION NOTE, 2003, <URL:http://www.labplus.co.kr/tech/uploadHTML/millipore_Binding.pdf>	1-11
Y	JP 2011-11194 A (Fujifilm Corp.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims 1, 3 & US 2011/0000846 A1 & EP 2283913 A1	1-11

☒ 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
13 March, 2012 (13.03.12)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2012 (27.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079147

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-48562 B2 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 29 September 1988 (29.09.1988), claim 1 (Family: none)	1-11
P,X	JP 2011-110474 A (Fujifilm Corp.), 09 June 2011 (09.06.2011), claims 1, 2, 7, 8; examples 1, 7 & US 2011/0120937 A1	1-11
P,X	JP 2011-104516 A (Fujifilm Corp.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims 1, 3, 4, 7, 8; examples 1, 3, 4 (Family: none)	1-11
A	JP 62-61619 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 18 March 1987 (18.03.1987), claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D71/82(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/36(2006.01)i, C08J9/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D71/82, B01D69/12, B01D71/36, C08J9/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
Y	JP 2005-528213 A (ミリポア・コーポレーション) 2005.09.22, 請求項6-8, 20、【0039】、実施例1-5 & US 2003/0226799 A1 & EP 1511558 A1 & WO 2003/103814 A1	1-11
Y	Joseph E. Gabriels, Using A New, Fast Flow, Low Protein Binding Membrane for Sterile Filtration, APPLICATION NOTE, 2003, <URL:http://www.labplus.co.kr/tech/uploadHTML/millipore_Binding.pdf>	1-11

☒ 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って出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

馳平 裕美

4 Q

3 2 3 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-11194 A (富士フイルム株式会社) 2011.01.20, 請求項 1, 3 & US 2011/0000846 A1 & EP 2283913 A1	1-11
Y	JP 63-48562 B2 (住友電気工業株式会社) 1988.09.29, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-11
PX	JP 2011-110474 A (富士フイルム株式会社) 2011.06.09, 請求項 1, 2, 7, 8、実施例 1, 7 & US 2011/0120937 A1	1-11
PX	JP 2011-104516 A (富士フイルム株式会社) 2011.06.02, 請求項 1, 3, 4, 7, 8、実施例 1, 3, 4 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 62-61619 A (住友電気工業株式会社) 1987.03.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11