

(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
2020年9月17日(17.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/183950 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 9/42 (2006.01)

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

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2020/002933

(22) 国際出願日:

2020年1月28日(28.01.2020)

(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 2019-047536 2019年3月14日(14.03.2019) JP

(71) 出願人: 帝人株式会社(**TEIJIN LIMITED**) [JP/
JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島
三丁目2番4号 Osaka (JP).

(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))

(72) 発明者: 南部 真実(**NAMBU, Mami**); 〒5300005
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4
号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 幾田 良和
(**IKUTA, Yoshikazu**); 〒5300005 大阪府大阪市
北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
Osaka (JP). 長尾 優(**NAGAO, Yu**); 〒5300005
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4
号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所
(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東
京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, 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, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** HYDROPHILIC POROUS COMPOSITE MEMBRANE

(54) 発明の名称: 親水性複合多孔質膜

(57) **Abstract:** An aspect of the present invention provides a hydrophilic porous composite membrane which comprises a microporous polyolefin membrane and an olefin/vinyl alcohol resin that covers at least one main surface of the microporous polyolefin membrane and surfaces within the voids and which has a ratio of the membrane thickness t (μm) to the average pore diameter x (μm) measured with a perm-porometer, t/x , of 50-630.

(57) 要約: 本発明の一実施形態は、ポリオレフィン微多孔膜と、前記ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の主面及び空孔内表面を被覆するオレフィン・ビニルアルコール系樹脂と、を備え、膜厚 t (μm) とパームポロメータで測定した平均孔径 x (μm) との比 t/x が 50~630 である、親水性複合多孔質膜を提供する。



WO 2020/183950 A1

明 細 書

発明の名称：親水性複合多孔質膜

技術分野

[0001] 本発明は、親水性複合多孔質膜に関する。

背景技術

[0002] 粒子を含む液体には、粒子が様々な状態にあるものが存在することから、例えば極微量含まれる粒子状の物質を検出したり、状態の変化を把握することが求められる場合がある。含有される粒子が極微量である場合、種々の目的で含有濃度を高めることが行われている。

[0003] 特許文献1には、エチレン・ビニルアルコール共重合体を表面に被覆したポリエチレン多孔質中空糸膜の束を微生物の捕捉に用いることが開示されている。

特許文献2には、1.0 μm を超えないバブルポイント孔径を備えたフィルタ膜を微生物の捕捉に用いることが開示されている。

特許文献3には、疎水性樹脂からなる高分子微多孔膜の表面に親水性モノマーを放射線グラフト反応させる、親水化された高分子微多孔膜の製造方法が開示されている。

特許文献4には、高分子微多孔膜に、1個のビニル基を有する親水性モノマーと2個以上のビニル基を有する架橋剤とをグラフト重合法によって共重合させて得られる親水性微多孔膜が開示されている。

特許文献5には、粘度平均分子量が100万を超えるポリエチレン樹脂からなり、融解ピーク温度が145℃以上である結晶成分を少なくとも1種含み、気孔率が20～95%であり、平均孔径が0.01～10 μm である微多孔膜が開示されている。

特許文献6には、ポリエチレン樹脂からなり、膜厚が25 μm を超え1 mm以下、平均孔径が0.01～10 μm 、構造ファクターFが $1.5 \times 10^7 \text{秒}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-2}$ 以上である高透過性微多孔膜を含む分離フィルタが開示

されている。

特許文献7には、ポリオレフィンからなる多孔質構造マトリックスと、該マトリックスの細孔表面を被覆するエチレン・ビニルアルコール系共重合体被覆層とからなる親水性複合多孔質膜が開示されている。

- [0004] 特許文献1：特開平11-090184号公報
特許文献2：特表2013-531236号公報
特許文献3：特開2009-183804号公報
特許文献4：特開2003-268152号公報
特許文献5：特開2004-016930号公報
特許文献6：特開2002-265658号公報
特許文献7：特開昭61-271003号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 近年、種々の利点から、ナノオーダーの大きさの微粒子が用いられることが増えている。微粒子の分離方法の一つに遠心分離法がある。しかし、遠心分離法は、遠心力を変えて遠心分離操作を繰り返すこと、密度勾配を有する緩衝液に試料をのせて遠心分離すること、又は超遠心分離を行うこと等の理由から、設備、手間及び時間のかかる方法である。そのほか、例えば特許文献1～7のように、微粒子の分離方法の一つとして、多孔質膜を用いて分離する方法があるが、膜で微粒子を濾過して分離する技術であるため、粒径の小さい粒子を極微量含むような液体から粒子を濾別すること自体難しいという課題がある。また、微粒子がより通過しにくい膜で濾過しようとすると、目詰まりを起こして作業に長時間を要する課題がある。また逆に、粒子が濾過されずに濾液に多く含まれるような膜では、液中における粒子の濃縮はできない。

- [0006] 本開示の実施形態は上記状況のもとになされたものである。

本開示の実施形態は、粒子を簡易かつ迅速に効率よく濃縮する親水性複合多孔質膜を提供することを目的とし、これを解決することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

[0008] [1] ポリオレフィン微多孔膜と、前記ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の主面及び空孔内表面を被覆するオレフィン・ビニルアルコール系樹脂と、を備え、膜厚 t (μm) とパームポロメータで測定した平均孔径 x (μm) との比 t/x が $50 \sim 630$ である親水性複合多孔質膜である。

[2] 前記平均孔径 x が、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ である、[1] に記載の親水性複合多孔質膜。

[3] パームポロメータで測定したバブルポイント細孔径 y が、 $0.8 \mu\text{m}$ 超 $3 \mu\text{m}$ 以下である、[1] 又は [2] に記載の親水性複合多孔質膜。

[4] 水流量 f ($\text{mL} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{MPa})$) とパームポロメータで測定したバブルポイント細孔径 y (μm) との比 f/y が、 $100 \sim 480$ である、[1] ～ [3] のいずれか 1 つに記載の親水性複合多孔質膜。

[5] 膜厚 t が、 $10 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ である、[1] ～ [4] のいずれか 1 つに記載の親水性複合多孔質膜。

[6] 表面粗さ R_a が、 $0.3 \mu\text{m} \sim 0.7 \mu\text{m}$ である、[1] ～ [5] のいずれか 1 つに記載の親水性複合多孔質膜。

[7] バブルポイント圧が、 0.02MPa 以上 0.15MPa 以下である、[1] ～ [6] のいずれか 1 つに記載の親水性複合多孔質膜。

[8] 水流量 f が、 $20 \text{mL} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{MPa})$ 以上である、[1] ～ [7] のいずれか 1 つに記載の親水性複合多孔質膜。

発明の効果

[0009] 本開示の実施形態によれば、粒子を簡易かつ迅速に効率よく濃縮する親水性複合多孔質膜が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A] 図 1 A は、濃縮テストの器具及び操作を示す模式図である。

[図1B] 図 1 B は、図 1 A の器具を用い、親水性複合多孔質膜の上流に残留した懸濁液を回収する操作を示す模式図である。

発明を実施するための形態

- [0011] 以下に、発明の実施形態を説明する。これらの説明及び実施例は実施形態を例示するものであり、発明の範囲を制限するものではない。本開示において述べる作用機序は推定を含んでおり、その正否は発明の範囲を制限するものではない。
- [0012] 本開示において実施形態を図面を参照して説明する場合、当該実施形態の構成は図面に示された構成に限定されない。また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。
- [0013] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ下限値及び上限値として含む範囲を示す。
- [0014] 本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。
- [0015] 本開示において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。
- [0016] 本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。本開示において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。
- [0017] 本開示において「(メタ)アクリル」はアクリル及びメタクリルの少なくとも一方を意味し、「(メタ)アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの少なくとも一方を意味する。
- [0018] 本開示において「モノマー単位」とは、重合体の構成要素であって、単量体が重合して形成される構成要素を意味する。

[0019] 本開示において、「機械方向」とは、長尺状に製造される膜、フィルム又はシートにおいて長尺方向を意味し、「幅方向」とは、「機械方向」に直交する方向を意味する。本開示において、「機械方向」を「MD方向」ともいい、「幅方向」を「TD方向」ともいう。

[0020] 本開示において、膜、フィルム又はシートの「主面」とは、膜、フィルム又はシートが備える外面のうち、厚さ方向に伸びる外面以外の広い外面を意味する。膜、フィルム又はシートは主面を2面備える。本開示において、膜、フィルム又はシートの「側面」とは、膜、フィルム又はシートが備える外面のうち、厚さ方向に伸びる外面をいう。

[0021] 本開示において、親水性複合多孔質膜に対して、液体組成物が流入する側を「上流」といい、液体組成物が流出する側を「下流」という。

[0022] <親水性複合多孔質膜>

本開示の親水性複合多孔質膜は、ポリオレフィン微多孔膜と、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の主面及び空孔内表面を被覆するオレフィン・ビニルアルコール系樹脂と、を備え、膜厚 t (μm) とパームポロメータで測定した平均孔径 x (μm) との比 t/x が $50 \sim 630$ である。

本開示の親水性複合多孔質膜は、粒子を含む可能性のある、水を含む液体組成物（以下、水性液体組成物という。）を処理対象とし、粒子の濃度が高められた水性液体組成物に濃縮する。

[0023] 本開示でいう粒子には、無機粒子、有機粒子、生物学的粒子、生物が有する粒子、生物が放出する粒子、生物に寄生する粒子、生物に感染する粒子、微小な生物、脂質を膜とする小胞、これらの断片が含まれる。

無機粒子とは、無機化合物の粒子を指し、例えば、金属（アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等）もしくは半金属（ケイ素等）又はこれらの化合物（酸化物、水酸化物等）の粒子などが挙げられる。

有機粒子としては、例えば、ポリマーの粒子などが挙げられる。

生物学的粒子としては、例えば、ウイルス、ウイルスの一部（例えば、エンベロープを有するウイルスからエンベロープを除去した粒子）、バクテリ

オフアージ、細菌、芽胞、孢子、菌類、カビ、酵母、シスト、原生動物、単細胞性藻類、植物細胞、動物細胞、培養細胞、ハイブリドーマ、腫瘍細胞、血液細胞、血小板、細胞小器官（例えば、細胞核、ミトコンドリア、小胞）、エクソソーム、アポトーシス小体、脂質二重層の粒子、脂質一重層の粒子、リポソーム、タンパク質の凝集体、これらの断片等が含まれる。

[0024] 本開示の親水性複合多孔質膜が濃縮対象とする粒子の大きさに制限はない。粒子の直径又は長軸長は、例えば、1 nm以上であり、5 nm以上であり、10 nm以上であり、20 nm以上であり、例えば、100 μm以下であり、50 μm以下であり、1000 nm以下であり、800 nm以下である。

[0025] 本開示の親水性複合多孔質膜におけるポリオレフィン微多孔膜は、親水性複合多孔質膜が濃縮対象とする粒子がナノオーダーの大きさであることがより適切である。この場合、粒子の直径又は長軸長は、例えば、10 nm以上であり、20 nm以上であり、例えば、1000 nm以下であり、800 nm以下であり、500 nm以下である。

本開示の親水性複合多孔質膜のポリオレフィン微多孔膜は、特にナノオーダーの大きさの粒子の濃縮に適している。

[0026] 本開示の親水性複合多孔質膜の被濃縮液（試料）となる水性液体組成物としては、粒子が例えば分散、懸濁又は浮遊等して含まれた液体が用いられ、例えば、海水、薬液、工場廃液、温泉水、水質検査用液体、生活排水、河川水、農業用水、漁業用水、動物（特にヒト）の体液（例えば、血液、血清、血漿、髄液、涙液、汗、尿、膿、鼻水、喀痰）；動物（特にヒト）の体液の希釈物；動物（特にヒト）の排泄物（例えば、糞便）を水に懸濁した液体組成物；動物（特にヒト）のうがい液；動物（特にヒト）の臓器、組織、粘膜、皮膚、搾過検体、スワブ等からの抽出物を含む緩衝液；魚貝類の組織抽出液；魚貝類の養殖池から採取される水；植物の表面拭い液又は組織抽出液；土壌の抽出液；植物からの抽出液；食品からの抽出液；医薬品の原料液などが挙げられる。

[0027] 本開示の親水性複合多孔質膜は、ポリオレフィン微多孔膜と、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の主面及び空孔内表面を被覆するオレフィン・ビニルアルコール系樹脂と、を備えている。本開示の親水性複合多孔質膜は、親水性複合多孔質膜以外のほかの部材を含んでいてもよい。親水性複合多孔質膜以外のほかの部材としては、親水性複合多孔質膜の主面又は側面の一部又は全部に接して配置されたシート状の補強部材；親水性複合多孔質膜を濃縮装置に搭載するためのガイド部材；などが挙げられる。

[0028] 本開示の親水性複合多孔質膜は、少なくとも濃縮処理の際に上流側となる主面がオレフィン・ビニルアルコール系樹脂により被覆されていればよく、両方の主面がオレフィン・ビニルアルコール系樹脂により被覆されていることが好ましい。

[0029] オレフィン・ビニルアルコール系樹脂によるポリオレフィン微多孔膜の主面の被覆形態としては、例えば、ポリオレフィン微多孔膜の主面の一部若しくは全部をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂が被覆している形態、ポリオレフィン微多孔膜の開口の一部若しくは全部をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂が充填している形態、ポリオレフィン微多孔膜の主面の一部をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂が被覆し開口の一部をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂が充填している形態が挙げられる。ポリオレフィン微多孔膜の開口をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂が充填している場合、当該オレフィン・ビニルアルコール系樹脂は、多孔質構造を形成していることが好ましい。ここで多孔質構造とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結されており、一方の側から他方の側へと気体あるいは液体が通過可能となっている構造を意味する。

[0030] オレフィン・ビニルアルコール系樹脂によるポリオレフィン微多孔膜の空孔内表面の被覆形態としては、例えば、ポリオレフィン微多孔膜の空孔の壁面の一部若しくは全部をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂が被覆している形態、ポリオレフィン微多孔膜の空孔の一部若しくは全部をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂が充填している形態、ポリオレフィン微多孔膜の空

孔の壁面の一部をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂が被覆し空孔の一部をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂が充填している形態が挙げられる。ポリオレフィン微多孔膜の空孔をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂が充填している場合、当該オレフィン・ビニルアルコール系樹脂は、多孔質構造を形成していることが好ましい。ここで多孔質構造とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結されており、一方の側から他方の側へと気体あるいは液体が通過可能となっている構造を意味する。

[0031] 本開示の親水性複合多孔質膜を用いた粒子の濃縮は、親水性複合多孔質膜の一方の主面から他方の主面へと水性液体組成物を通過させた際に、水性液体組成物に含まれる粒子の一部又は全部が親水性複合多孔質膜を通過せず、親水性複合多孔質膜の上流、上流側の主面、及び空孔内の少なくともいずれかの部位における水性液体組成物中に残留することによって行われる。

濃縮処理前の水性液体組成物と、濃縮処理後に親水性複合多孔質膜の上流、上流側の主面、及び空孔内の少なくともいずれかの部位から回収される水性液体組成物と、を比較して、後者に含まれる粒子の濃度が高ければ、粒子の濃縮が行われたといえる。

本開示の親水性複合多孔質膜によって実現される粒子の濃縮率は、100%超であり、200%以上が好ましく、300%以上がより好ましい。濃縮率は、下記式から求められる。

濃縮率(%) = 「濃縮処理後に親水性複合多孔質膜の上流、上流側の主面、及び空孔内の少なくともいずれかの部位から回収される水性液体組成物の粒子濃度」 ÷ 「濃縮処理前の水性液体組成物の粒子濃度」 × 100

[0032] 詳細な機序は必ずしも明らかではないが、本開示の親水性複合多孔質膜が、上流側の主面と空孔内表面とにオレフィン・ビニルアルコール系樹脂を有することによって、親水性複合多孔質膜の上流、上流側の主面、及び空孔内の少なくともいずれかの部位に存在する粒子が回収されやすくなり、粒子の濃縮率が向上すると推測される。

[0033] 本開示の親水性複合多孔質膜は、膜厚 t (μm) とパームポロメータで測

定した平均孔径 x (μm) との比 t/x が 50～630 である。

[0034] 親水性複合多孔質膜の t/x が 50 未満であると、平均孔径 x の大きさの割に膜厚 t が薄すぎる故、又は、膜厚 t の厚さの割に平均孔径 x が大きすぎる故、粒子が親水性複合多孔質膜を通過しやすく、親水性複合多孔質膜の上流、上流側の主面、及び空孔内の少なくともいずれかの部位に残留する粒子の残留率（以下、単に「粒子の残留率」という。）が劣り、その結果、粒子の濃縮率が劣る。この観点から、 t/x は、50 以上であり、好ましくは 80 以上であり、より好ましくは 100 以上である。

親水性複合多孔質膜の t/x が 630 超であると、平均孔径 x の大きさの割に膜厚 t が厚すぎる故、又は、膜厚 t の厚さの割に平均孔径 x が小さすぎる故、水性液体組成物が親水性複合多孔質膜を通過しにくく、水性液体組成物が親水性複合多孔質膜を通過するのに時間がかかる（つまり、水性液体組成物の濃縮処理に時間がかかる。）。この観点から、 t/x は、630 以下であり、好ましくは 600 以下であり、より好ましくは 500 以下であり、さらに好ましくは 400 以下である。

[0035] 本開示の親水性複合多孔質膜を用いれば、遠心分離法に比べて、粒子を簡易に且つ迅速に濃縮することができる。本開示の親水性複合多孔質膜を用いれば、従来の多孔質膜に比べて、粒子を迅速に且つ効率よく濃縮することができる。

[0036] 以下、本開示の親水性複合多孔質膜、ポリオレフィン微多孔膜及びオレフィン・ビニルアルコール系樹脂について詳細に説明する。

[0037] [親水性複合多孔質膜]

親水性複合多孔質膜は、片面又は両面において、下記の測定方法によって測定される水の接触角（水接触角ともいう）が、90度以下であることが好ましく、前記水接触角が小さいほど好ましい。「親水性」とは、いわゆる疎水性の状態に比して前記水接触角が小さい状態にあることを指し、90度以下の水接触角を有する状態であることが好ましい。親水性複合多孔質膜は、片面又は両面において、下記の測定条件によって水の接触角を測定しようと

したとき、水滴が膜内部に浸透して測定できない状態となるほどの親水性であることがより好ましい。

[0038] ここで「水接触角」は、次の測定方法によって測定される値である。

親水性複合多孔質膜を温度 25℃且つ相対湿度 60%の環境に 24 時間以上放置して調湿した後、同じ温度且つ湿度の環境下にて、多孔質膜の表面に注射器で 1 μ L のイオン交換水の水滴を落とし、全自動接触角計（協和界面科学社、型番 Drop Master DM500）を用いて $\theta/2$ 法により水滴落下後 30 秒後の接触角を測定する。

[0039] 親水性複合多孔質膜の厚さ t は、親水性複合多孔質膜の強度を高める観点、及び、粒子の残留率を高める観点から、10 μ m 以上が好ましく、15 μ m 以上がより好ましく、20 μ m 以上が更に好ましく、30 μ m 以上が更に好ましい。親水性複合多孔質膜の厚さ t は、水性液体組成物が親水性複合多孔質膜を通過するのに要する時間（以下、水性液体組成物の処理時間という。）を短くする観点から、150 μ m 以下が好ましく、100 μ m 以下がより好ましく、80 μ m 以下が更に好ましく、70 μ m 以下が更に好ましい。

[0040] 親水性複合多孔質膜の厚さ t は、接触式の膜厚計にて 20 点を測定し、これを平均することで求める。

[0041] 親水性複合多孔質膜のパームポロメータで測定した平均孔径 x は、水性液体組成物の処理時間を短くする観点、及び、親水性複合多孔質膜の空孔内に残留した粒子を回収しやすい観点から、0.1 μ m 以上が好ましく、0.15 μ m 以上がより好ましく、0.2 μ m 以上が更に好ましい。親水性複合多孔質膜のパームポロメータで測定した平均孔径 x は、粒子の残留率を高める観点から、0.5 μ m 以下が好ましく、0.45 μ m 以下がより好ましく、0.4 μ m 以下が更に好ましい。

[0042] 親水性複合多孔質膜のパームポロメータで測定した平均孔径 x は、パームポロメータ（PMI 社、型式：CFP-1200-AEXL）を用いて、浸液に PMI 社製のガルウィック（表面張力 15.9 dyne/cm）を用いて、ASTM E1294-89 に規定するハーフドライ法によって求める。

親水性複合多孔質膜の一方の主面のみがオレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆されている場合は、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆されている主面をパーンプロメータの加圧部に向けて設置し、測定を行う。

[0043] 親水性複合多孔質膜のパーンプロメータで測定したバブルポイント細孔径 y は、水性液体組成物の処理時間を短くする観点、及び、親水性複合多孔質膜の空孔内に残留した粒子を回収しやすい観点から、 $0.8\ \mu\text{m}$ 超が好ましく、 $0.9\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。親水性複合多孔質膜のパーンプロメータで測定したバブルポイント細孔径 y は、粒子の残留率を高める観点から、 $3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2.2\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0044] 親水性複合多孔質膜のパーンプロメータで測定したバブルポイント細孔径 y とは、パーンプロメータ（PMI社、型式：CFP-1200-AEXL）を用いて、バブルポイント法（ASTM F316-86、JIS K3832）によって求める。但し、試験時の浸液をPMI社製のガルウィック（表面張力 $15.9\ \text{dyn/cm}$ ）に変更して求める値である。親水性複合多孔質膜の一方の主面のみがオレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆されている場合は、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆されている主面をパーンプロメータの加圧部に向けて設置し、測定を行う。

[0045] 親水性複合多孔質膜のバブルポイント圧は、例えば、 $0.01\ \text{MPa}$ 以上 $0.20\ \text{MPa}$ 以下であり、 $0.02\ \text{MPa} \sim 0.15\ \text{MPa}$ である。

本開示において、親水性複合多孔質膜のバブルポイント圧は、ポリオレフィン微多孔膜をエタノールに浸漬し、JIS K3832:1990のバブルポイント試験方法にしたがって、試験時の液温については $24 \pm 2^\circ\text{C}$ に変更して、印加圧力を昇圧速度 $2\ \text{kPa/秒}$ で昇圧しながらバブルポイント試験を行って求められる値である。親水性複合多孔質膜の一方の主面のみがオレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆されている場合は、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆されている主面を加圧部に向けて設置し、測定を行う。

[0046] 親水性複合多孔質膜の水流量 f ($\text{mL} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{MPa})$) は、水性液体組成物の処理時間を短くする観点から、20以上が好ましく、50以上がより好ましく、100以上が更に好ましく、200以上が更に好ましく、220以上が特に好ましい。親水性複合多孔質膜の水流量 f ($\text{mL} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{MPa})$) は、粒子の残留率を高める観点から、1000以下が好ましく、800以下がより好ましく、700以下が更に好ましい。

[0047] 親水性複合多孔質膜の水流量 f は、一定の透液面積 (cm^2) を有する透液セルにセットした試料に、一定の差圧 (20 kPa) で水 100 mL を透過させて、水 100 mL が透過するのに要する時間 (sec) を測定し、単位換算して求める。親水性複合多孔質膜の一方の主面のみがオレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆されている場合は、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆されている主面からオレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆されていない主面へ水を透過させて測定を行う。

[0048] 親水性複合多孔質膜は、水流量 f ($\text{mL} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{MPa})$) とバブルポイント細孔径 y (μm) との比 f/y が、水性液体組成物の処理時間を短くする観点から、100以上であることが好ましく、150以上であることがより好ましく、200以上であることが更に好ましい。親水性複合多孔質膜は、水流量 f ($\text{mL} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{MPa})$) とバブルポイント細孔径 y (μm) との比 f/y が、粒子の残留率を高める観点から、480以下であることが好ましく、400以下であることがより好ましく、350以下であることが更に好ましい。

[0049] 親水性複合多孔質膜は、粒子の回収率を高める観点から、少なくとも濃縮処理の際に上流側となる主面において、表面粗さ R_a が $0.3 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.4 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

親水性複合多孔質膜は、残留した粒子の残留率を高める観点から、少なくとも濃縮処理の際に上流側となる主面において、表面粗さ R_a が $0.7 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0050] 親水性複合多孔質膜の表面粗さ R_a は、光波干渉式表面粗さ計 ($Zygo$

社、New View 5032)を用いて、非接触式で試料の表面を無作為に3箇所測定し、粗さ評価のための解析ソフト(オプションアプリケーション: Advance Texture. app)を用いて求められる。

[0051] 親水性複合多孔質膜の単位厚さ当たりのガーレ値(秒/100mL・μm)は、例えば、0.001~5であり、0.01~3であり、0.05~1である。親水性複合多孔質膜のガーレ値は、JIS P8117:2009に従って測定した値である。

[0052] 親水性複合多孔質膜の空孔率は、例えば、70%~90%であり、72%~89%であり、74%~87%である。親水性複合多孔質膜の空孔率は、下記の算出方法に従って求める。即ち、構成材料がa、b、c、…、nであり、各構成材料の質量がW_a、W_b、W_c、…、W_n(g/cm²)であり、各構成材料の真密度がd_a、d_b、d_c、…、d_n(g/cm³)であり、膜厚をt(cm)としたとき、空孔率ε(%)を下記の式により求める。

$$\varepsilon = \{1 - (W_a/d_a + W_b/d_b + W_c/d_c + \dots + W_n/d_n) / t\} \times 100$$

[0053] 親水性複合多孔質膜は、ハンドリング性の観点から、カールしにくいことが好ましい。親水性複合多孔質膜のカールを抑制する観点から、親水性複合多孔質膜は両方の主面がオレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆されていることが好ましい。

[0054] [ポリオレフィン微多孔膜]

本開示におけるポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィンを含む微多孔膜である。

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った膜を意味する。

[0055] ポリオレフィン微多孔膜は、疎水性であるほか親水化されていてもよい。特に、ポリオレフィン微多孔膜が疎水性である場合は、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂がポリオレフィン微多孔膜を被覆していることで親水性を

示す。なお、「親水性」については、既述の通りである。

[0056] ポリオレフィン微多孔膜の一つの実施形態として、繊維状物からなる多孔性シートが挙げられ、例えば、不織布、紙が挙げられる。繊維状物としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの繊維状物が挙げられる。

[0057] ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリオレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、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等が挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンが好ましく、高密度ポリエチレン、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。ポリオレフィン微多孔膜の一つの実施形態として、含まれるポリオレフィンがポリエチレンのみであるポリエチレン微多孔膜が挙げられる。

[0058] ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリオレフィンの重量平均分子量 (M_w) は、例えば、10万～500万である。ポリオレフィンの M_w が10万以上であると、微多孔膜に十分な力学特性を付与できる。ポリオレフィンの M_w が500万以下であると、微多孔膜の成形がしやすい。

[0059] ポリオレフィン微多孔膜の一つの実施形態として、ポリオレフィン組成物（本開示において、2種以上のポリオレフィンを含むポリオレフィンの混合物を意味し、含まれるポリオレフィンがポリエチレンのみである場合はポリエチレン組成物という。）を含む微多孔膜が挙げられる。ポリオレフィン組成物は、延伸時のフィブリル化に伴ってネットワーク構造を形成し、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率を増加させる効用がある。

[0060] ポリオレフィン組成物としては、重量平均分子量が 9×10^5 以上である超高分子量ポリエチレンを、ポリオレフィンの総量に対して、5質量%～40質量%含むポリオレフィン組成物が好ましく、10質量%～35質量%含むポリオレフィン組成物がより好ましく、15質量%～30質量%含むポリオレフィン組成物が更に好ましい。

[0061] ポリオレフィン組成物は、重量平均分子量が 9×10^5 以上である超高分子

量ポリエチレンと、重量平均分子量が $2 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ で密度が $920 \text{ kg/m}^3 \sim 960 \text{ kg/m}^3$ である高密度ポリエチレンとが、質量比5 : 95 ~ 40 : 60（より好ましくは10 : 90 ~ 35 : 65、更に好ましくは15 : 85 ~ 30 : 70）で混合したポリオレフィン組成物であることが好ましい。

[0062] ポリオレフィン組成物は、ポリオレフィン全体の重量平均分子量が $2 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ であることが好ましい。

[0063] ポリオレフィン微多孔膜を構成するポリオレフィンの重量平均分子量は、ポリオレフィン微多孔膜をo-ジクロロベンゼン中に加熱溶解し、ゲル浸透クロマトグラフィー（システム：Waters社製 Alliance GPC 2000型、カラム：GMH6-HT及びGMH6-HTL）により、カラム温度135℃、流速1.0 mL/分の条件にて測定を行うことで得られる。分子量の校正には分子量単分散ポリスチレン（東ソー社製）を用いる。

[0064] ポリオレフィン微多孔膜の一つの実施形態として、高温に曝されたときに容易に破膜しない耐熱性を備える観点から、ポリプロピレンを含む微多孔膜が挙げられる。

[0065] ポリオレフィン微多孔膜の一つの実施形態として、少なくともポリエチレンとポリプロピレンとが混合して含まれているポリオレフィン微多孔膜が挙げられる。

[0066] ポリオレフィン微多孔膜の一つの実施形態として、2層以上の積層構造を備え、少なくとも1層はポリエチレンを含有し、少なくとも1層はポリプロピレンを含有するポリオレフィン微多孔膜が挙げられる。

[0067] ポリオレフィン微多孔膜の表面には、ポリオレフィン微多孔膜をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆するために用いる塗工液の濡れ性を向上させる目的で、各種の表面処理を施してもよい。ポリオレフィン微多孔膜の表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

[0068] ～ポリオレフィン微多孔膜の物性～

ポリオレフィン微多孔膜の厚さは、ポリオレフィン微多孔膜の強度を高める観点、及び、粒子の残留率を高める観点から、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の厚さは、水性液体組成物の処理時間を短くする観点から、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の厚さの測定方法は、親水性複合多孔質膜の厚さ t の測定方法と同じである。

[0069] ポリオレフィン微多孔膜のパームポロメータで測定した平均孔径は、水性液体組成物の処理時間を短くする観点、及び、親水性複合多孔質膜の空孔内に残留した粒子を回収しやすい観点から、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。ポリオレフィン微多孔膜のパームポロメータで測定した平均孔径は、粒子の残留率を高める観点から、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。ポリオレフィン微多孔膜のパームポロメータで測定した平均孔径は、パームポロメータを用いてASTM E1294-89に規定するハーフトライ法にて求める値であり、測定方法の詳細は、親水性複合多孔質膜の平均孔径 x に係る測定方法と同じである。

[0070] ポリオレフィン微多孔膜のパームポロメータで測定したバブルポイント細孔径は、水性液体組成物の処理時間を短くする観点、及び、親水性複合多孔質膜の空孔内に残留した粒子を回収しやすい観点から、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 超が好ましく、 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。ポリオレフィン微多孔膜のパームポロメータで測定したバブルポイント細孔径は、粒子の残留率を高める観点から、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。ポリオレフィン微多孔膜のパームポロメータで測定したバブルポイント細孔径は、パームポロメータを用いてASTM F316-86、JIS K3832に規定するバブル

ポイント法にて求める値であり、測定方法の詳細は、親水性複合多孔質膜のバブルポイント細孔径 y に係る測定方法と同じである。

[0071] ポリオレフィン微多孔膜の水流量 ($\text{mL} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{MPa})$) は、水性液体組成物の処理時間を短くする観点から、20以上が好ましく、50以上がより好ましく、100以上が更に好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の水流量 ($\text{mL} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{MPa})$) は、粒子の残留率を高める観点から、1000以下が好ましく、800以下がより好ましく、700以下が更に好ましい。

[0072] ポリオレフィン微多孔膜の水流量の測定方法は、親水性複合多孔質膜の水流量 f の測定方法と同じである。但し、ポリオレフィン微多孔膜はそのままでは疎水性のため、予めエタノールに浸漬して室温下で乾燥させたポリオレフィン微多孔膜を試料とし、透液セル上にセットした試料を少量 (0.5 mL) のエタノールで湿潤させた後に測定を行う。

[0073] ポリオレフィン微多孔膜は、片面又は両面において、表面粗さ R_a が $0.3 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.4 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

ポリオレフィン微多孔膜は、片面又は両面において、表面粗さ R_a が $0.7 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

ポリオレフィン微多孔膜の表面粗さ R_a は、粗さ曲線の算術平均高さであり、測定方法の詳細は、親水性複合多孔質膜の表面粗さ R_a に係る測定方法と同じである。

[0074] ポリオレフィン微多孔膜の単位厚さ当たりのガーレ値 ($\text{秒} / 100 \text{mL} \cdot \mu\text{m}$) は、例えば、 $0.001 \sim 5$ であり、 $0.01 \sim 3$ であり、 $0.05 \sim 1$ である。ポリオレフィン微多孔膜のガーレ値は、JIS P8117:2009に従って測定される値である。

[0075] ポリオレフィン微多孔膜の空孔率は、例えば、 $70\% \sim 90\%$ であり、 $72\% \sim 89\%$ であり、 $74\% \sim 87\%$ である。ポリオレフィン微多孔膜の空

孔率は、下記の算出方法に従って求める。即ち、構成材料が a 、 b 、 c 、…、 n であり、各構成材料の質量が W_a 、 W_b 、 W_c 、…、 W_n (g/cm^2) であり、各構成材料の真密度が d_a 、 d_b 、 d_c 、…、 d_n (g/cm^3) であり、膜厚を t (cm) としたとき、空孔率 ε (%) を下記の式により求める。

$$\varepsilon = \{1 - (W_a/d_a + W_b/d_b + W_c/d_c + \dots + W_n/d_n) / t\} \times 100$$

[0076] ポリオレフィン微多孔膜の BET 比表面積は、例えば、 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 $2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ である。ポリオレフィン微多孔膜の BET 比表面積は、マイクロトラック・ベル株式会社の比表面積測定装置（型式：BELSORP-mini）を用い、液体窒素温度下における窒素ガス吸着法にて、設定相対圧： $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.35$ の吸着等温線を測定し、BET 法で解析して求められる値である。

[0077] ～ポリオレフィン微多孔膜の製造方法～

ポリオレフィン微多孔膜は、例えば、下記の工程（Ⅰ）～（Ⅳ）を含む製造方法で製造することができる。

[0078] 工程（Ⅰ）：ポリオレフィン組成物と大気圧における沸点が 210°C 未満の揮発性の溶剤とを含む溶液を調製する工程。

工程（ⅠⅠ）：前記溶液を溶融混練し、得られた溶融混練物をダイより押し出し、冷却固化して第一のゲル状成形物を得る工程。

工程（ⅠⅠⅠ）：前記第一のゲル状成形物を少なくとも一方向に延伸（一次延伸）し且つ溶剤の乾燥を行い第二のゲル状成形物を得る工程。

工程（ⅠⅣ）：前記第二のゲル状成形物を少なくとも一方向に延伸（二次延伸）する工程。

[0079] 工程（Ⅰ）は、ポリオレフィン組成物と大気圧における沸点が 210°C 未満の揮発性の溶剤とを含む溶液を調製する工程である。前記溶液は、好ましくは熱可逆的ゾルゲル溶液であり、ポリオレフィン組成物を溶剤に加熱溶解

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製する。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溶解できる溶剤であれば特に限定されない。前記揮発性の溶剤としては、例えば、テトラリン（206℃～208℃）、エチレングリコール（197.3℃）、デカリン（デカヒドロナフタレン、187℃～196℃）、トルエン（110.6℃）、キシレン（138℃～144℃）、ジエチルトリアミン（107℃）、エチレンジアミン（116℃）、ジメチルスルホキシド（189℃）、ヘキサン（69℃）等が挙げられ、デカリン又はキシレンが好ましい（括弧内の温度は、大気圧における沸点である。）。前記揮発性の溶剤は、単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0080] 工程（I）に使用するポリオレフィン組成物（本開示において、2種以上のポリオレフィンを含むポリオレフィンの混合物を意味し、含まれるポリオレフィンがポリエチレンのみである場合はポリエチレン組成物という。）は、ポリエチレンを含むことが好ましく、ポリエチレン組成物であることがより好ましい。

[0081] 工程（I）において調製する溶液は、ポリオレフィン微多孔膜の多孔質構造を制御する観点から、ポリオレフィン組成物中のポリオレフィン濃度が、10質量％～40質量％であることが好ましく、15質量％～35質量％であることがより好ましい。ポリオレフィン組成物中のポリオレフィン濃度が10質量％以上であると、ポリオレフィン微多孔膜の製膜工程において切断の発生を抑制することができ、また、ポリオレフィン微多孔膜の力学強度が高まりハンドリング性が向上する。ポリオレフィン組成物中のポリオレフィン濃度が40質量％以下であると、ポリオレフィン微多孔膜の空孔が形成されやすい。

[0082] 工程（II）は、工程（I）で調製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し出し、冷却固化して第一のゲル状成形物を得る工程である。工程（II）は、例えば、ポリオ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し出して押出物を得、次いで前記押出物

を冷却して第一のゲル状成形物を得る。第一のゲル状成形物はシート状に賦形することが好ましい。冷却は、水又は有機溶媒への浸漬によって行ってもよいし、冷却された金属ロールへの接触によって行ってもよく、一般的には工程（Ⅰ）に使用した揮発性の溶剤への浸漬によって行われる。

[0083] 工程（ⅠⅠⅠ）は、第一のゲル状成形物を少なくとも一方向に延伸（一次延伸）し且つ溶剤の乾燥を行い第二のゲル状成形物を得る工程である。工程（ⅠⅠⅠ）の延伸工程は、二軸延伸が好ましく、縦延伸と横延伸とを別々に実施する逐次二軸延伸でもよく、縦延伸と横延伸とを同時に実施する同時二軸延伸でもよい。一次延伸の延伸倍率（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多孔質構造を制御する観点から、1.1倍～3倍が好ましく、1.1倍～2倍がより好ましい。一次延伸の延伸時の温度は75℃以下が好ましい。工程（ⅠⅠⅠ）の乾燥工程は第二のゲル状成形物が変形しない温度であれば特に制限なく実施されるが、60℃以下で行われることが好ましい。

[0084] 工程（ⅠⅠⅠ）の延伸工程と乾燥工程とは、同時に行ってもよく、段階的に行ってもよい。例えば、予備乾燥しながら一次延伸し、次いで本乾燥を行ってもよいし、予備乾燥と本乾燥との間に一次延伸を行ってもよい。一次延伸は、乾燥を制御し、溶剤を好適な状態に残存させた状態でも行うことができる。

[0085] 工程（ⅠⅤ）は、第二のゲル状成形物を少なくとも一方向に延伸（二次延伸）する工程である。工程（ⅠⅤ）の延伸工程は、二軸延伸が好ましい。工程（ⅠⅤ）の延伸工程は、縦延伸と横延伸とを別々に実施する逐次二軸延伸；縦延伸と横延伸とを同時に実施する同時二軸延伸；縦方向に複数回延伸した後に横方向に延伸する工程；縦方向に延伸し横方向に複数回延伸する工程；逐次二軸延伸した後にさらに縦方向及び／又は横方向に1回又は複数回延伸する工程；のいずれでもよい。

[0086] 二次延伸の延伸倍率（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多孔質構造を制御する観点から、好ましくは5倍～90倍であり

、より好ましくは10倍～60倍である。二次延伸の延伸温度は、ポリオレフィン微多孔膜の多孔質構造を制御する観点から、90℃～135℃が好ましく、90℃～130℃がより好ましい。

[0087] 工程(ⅠⅤ)に次いで熱固定処理を行ってもよい。熱固定温度は、ポリオレフィン微多孔膜の多孔質構造を制御する観点から、110℃～160℃が好ましく、120℃～150℃がより好ましい。

[0088] 熱固定処理の後にさらに、ポリオレフィン微多孔膜に残存している溶媒の抽出処理とアニール処理とを行ってもよい。残存溶媒の抽出処理は、例えば、熱固定処理後のシートを塩化メチレン浴に浸漬させて、塩化メチレンに残存溶媒を溶出させることにより行う。塩化メチレン浴に浸漬したポリオレフィン微多孔膜は、塩化メチレン浴から引き揚げた後、塩化メチレンを乾燥によって除去することが好ましい。アニール処理は、残存溶媒の抽出処理の後に、ポリオレフィン微多孔膜を例えば100℃～140℃に加熱したローラー上を搬送することで行う。

[0089] 工程(Ⅰ)～(ⅠⅤ)の各条件を制御することにより、膜厚 t (μm)と平均孔径 x (μm)との比 t/x が50～600であるポリオレフィン微多孔膜を製造することが可能になる。例えば、縦延伸倍率を小さくすることにより、比 t/x を50以上に制御することができる。例えば、縦延伸倍率を大きくすることにより、比 t/x を600以下に制御することができる。

[0090] [オレフィン・ビニルアルコール系樹脂]

本開示におけるオレフィン・ビニルアルコール系樹脂は、親水性複合多孔質膜の上流、上流側の主面、及び空孔内の少なくともいずれかの部位に残留した粒子を回収しやすい。

オレフィン・ビニルアルコール系樹脂は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0091] オレフィン・ビニルアルコール系樹脂を構成するオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン等が挙げられる。オレフィンとしては、炭素数2～6のオレ

フィンが好ましく、炭素数2～6の α -オレフィンがより好ましく、炭素数2～4の α -オレフィンが更に好ましく、エチレンが特に好ましい。オレフィン・ビニルアルコール系樹脂に含まれるオレフィン単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0092] オレフィン・ビニルアルコール系樹脂は、オレフィン及びビニルアルコール以外のモノマーを構成単位に含んでいてもよい。オレフィン及びビニルアルコール以外のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸塩、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のアクリル系モノマー；スチレン、メタクロロスチレン、パラクロロスチレン、パラフルオロスチレン、パラメトキシスチレン、メター-*t e r t*-ブトキシスチレン、パラ-*t e r t*-ブトキシスチレン、バラビニル安息香酸、パラメチルー α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；などが挙げられる。これらのモノマー単位は、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂に1種含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

[0093] オレフィン・ビニルアルコール系樹脂は、オレフィン及びビニルアルコール以外のモノマーを構成単位に含んでいてもよいが、粒子に対する刺激が少ない観点、及び、親水性複合多孔質膜の空孔内に残留した粒子を回収しやすい観点から、オレフィン単位とビニルアルコール単位とを合わせた割合が、85モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることが更に好ましく、100モル%であることが特に好ましい。オレフィン・ビニルアルコール系樹脂としては、オレフィンとビニルアルコールとの二元共重合体が好ましく（ここで、オレフィンの好ましい態様は先述のとおりである。）、エチレンとビニルアルコールとの二元共重合体がより好ましい。

[0094] オレフィン・ビニルアルコール系樹脂におけるオレフィン単位の割合は、20モル%～55モル%であることが好ましい。オレフィン単位の割合が20モル%以上であると、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂が水に溶解しにくい。この観点からは、オレフィン単位の割合は、23モル%以上がより

好ましく、25モル%以上が更に好ましい。一方、オレフィン単位の割合が55モル%以下であると、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂の親水性がより高い。この観点からは、オレフィン単位の割合は、52モル%以下がより好ましく、50モル%以下が更に好ましい。

[0095] オレフィン・ビニルアルコール系樹脂の市販品としては、日本合成化学工業社製の「ソアノール」シリーズ、株式会社クラレ製の「エバール」シリーズなどが挙げられる。

[0096] ポリオレフィン微多孔膜に対するオレフィン・ビニルアルコール系樹脂の付着量は、例えば、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ であり、 $0.02\text{ g/m}^2 \sim 2\text{ g/m}^2$ であり、 $0.03\text{ g/m}^2 \sim 1\text{ g/m}^2$ である。ポリオレフィン微多孔膜に対するオレフィン・ビニルアルコール系樹脂の付着量は、親水性複合多孔質膜の目付け W_a (g/m^2) からポリオレフィン微多孔膜の目付け W_b (g/m^2) を減算した値 ($W_a - W_b$) である。

[0097] ～親水性複合多孔質膜の製造方法～

親水性複合多孔質膜の製造方法は、特に制限されない。一般的な製造方法としては、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂を含む塗工液をポリオレフィン微多孔膜に付与し、塗工液を乾燥させてポリオレフィン微多孔膜をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆する方法；ポリオレフィン微多孔膜に親水性モノマーをグラフト重合させて、ポリオレフィン微多孔膜をオレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆する方法；が挙げられる。

[0098] オレフィン・ビニルアルコール系樹脂の融点以上に昇温した溶媒においてオレフィン・ビニルアルコール系樹脂を攪拌して分散させることで、塗工液を調製することができる。

溶媒としては、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂に対して良溶媒である溶剤であれば特に限定されないが、具体的には例えば、1-プロパノール水溶液、2-プロパノール水溶液、N, N-ジメチルホルムアミド水溶液、ジメチルスルホキシド水溶液、エタノール水溶液などが挙げられる。水溶液中の有機溶媒の比率は、30質量%～70質量%の範囲が好ましい。

- [0099] オレフィン・ビニルアルコール系樹脂を含む塗工液をポリオレフィン微多孔膜に付与する際のオレフィン・ビニルアルコール系樹脂の濃度としては、0.01質量%～5質量%であることが好ましい。オレフィン・ビニルアルコール系樹脂の濃度が0.01質量%以上であると、ポリオレフィン微多孔膜に親水性を付与することができる。かかる観点からは、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂の濃度は、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。一方、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂の濃度が5質量%以下であると、製造された親水性複合多孔質膜における水流量が大きい。かかる観点からは、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂の濃度は、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。
- [0100] 塗工方法は、浸漬法、ナイフコーター法、グラビアコーター法、スクリーン印刷法、マイヤーバー法、ダイコーター法、リバースロールコーター法、インクジェット法、スプレー法、ロールコーター法などが挙げられる。また、塗工時の塗工液の温度を調整することで、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂の層を安定に得ることができる。ここで、塗工液の温度は、特に限定されるものではないが、5℃～40℃の範囲が好ましい。
- [0101] 塗工液を乾燥させる際の温度は、25℃～100℃が好ましい。乾燥温度が25℃以上であると、乾燥に必要な時間を短縮することができる。かかる観点からは、乾燥濃度は、40℃以上がより好ましく、50℃以上が更に好ましい。一方、乾燥温度が100℃以下であると、ポリオレフィン微多孔膜の収縮が生じにくい。かかる観点からは、乾燥温度は90℃以下がより好ましく、80℃以下が更に好ましい。
- [0102] 親水性複合多孔質膜は、界面活性剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤、着色剤などを含んでいてもよい。

実施例

- [0103] 以下に実施例を挙げて、本開示の親水性複合多孔質膜をさらに具体的に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理手順等は、本開示の趣旨を

逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本開示の親水性複合多孔質膜の範囲は、以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきではない。

[0104] <親水性複合多孔質膜の作製>

[実施例 1]

ーポリエチレン微多孔膜の作製ー

重量平均分子量 (Mw) 460 万の超高分子量ポリエチレン (以下「UHMWPE」という。) 3.75 質量部と、重量平均分子量 (Mw) 56 万且つ密度 950 kg/m^3 の高密度ポリエチレン (以下「HDPE」という。) 21.25 質量部とを混合したポリエチレン組成物を用意した。ポリエチレン濃度が 25 質量%となるようにポリエチレン組成物とデカリンとを混合しポリエチレン溶液を調製した。

[0105] 上記のポリエチレン溶液を温度 147°C でダイからシート状に押出し、次いで押出物を水温 20°C の水浴中で冷却し、第一のゲル状シートを得た。

[0106] 第一のゲル状シートを 70°C の温度雰囲気下にて 10 分間予備乾燥し、次いで、MD 方向に 1.8 倍で一次延伸をし、次いで、本乾燥を 57°C の温度雰囲気下にて 5 分間行って、第二のゲル状シート (ベーステープ) を得た (第二のゲル状シート中の溶剤の残留量は 1%未満とした。)。次いで二次延伸として、第二のゲル状シート (ベーステープ) を MD 方向に温度 90°C にて倍率 4 倍で延伸し、続いて TD 方向に温度 125°C にて倍率 9 倍で延伸し、その後直ちに 144°C で熱処理 (熱固定) を行った。

[0107] 熱固定後のシートを、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、シート中のデカリンを抽出した。シートを塩化メチレン浴から搬出した後、 40°C の温度雰囲気下で塩化メチレンを乾燥除去した。こうして、ポリエチレン微多孔膜を得た。

[0108] ーポリエチレン微多孔膜の親水化処理ー

オレフィン・ビニルアルコール系樹脂として、エチレン・ビニルアルコール二元共重合体 (日本合成化学工業製、ソアノール DC3203R、エチレ

ン単位 32 モル%（以下、EVOH という。）；オレフィン・ビニルアルコール系樹脂）を用意した。EVOH の濃度が 0.2 質量%となるように、1-プロパノールと水の混合溶媒（1-プロパノール：水＝3：2〔体積比〕）に EVOH を溶解させ、塗工液を得た。

[0109] 金属枠に固定したポリエチレン微多孔膜を塗工液に浸漬してポリエチレン微多孔膜の空孔内に塗工液を含浸させたのち引き上げた（EVOH コーティング）。次いで、ポリエチレン微多孔膜の両方の主面に付着している余分な塗工液を除去し、常温で 2 時間乾燥させた。次いで、ポリエチレン微多孔膜から金属枠を取り外した。こうして、ポリエチレン微多孔膜の両方の主面及び空孔内表面がオレフィン・ビニルアルコール系樹脂で被覆された親水性複合多孔質膜を得た。

[0110] [実施例 2～7]

ーポリエチレン微多孔膜の作製ー

ポリエチレン溶液の組成又はポリエチレン微多孔膜の製造工程を表 1 に記載のとおりに変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。実施例 3～6 においては、シートを塩化メチレン浴から搬出した後、40℃の温度雰囲気下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アニール処理をした。

[0111] ーポリエチレン微多孔膜の親水化処理ー

実施例 1 と同様にしてポリエチレン微多孔膜に EVOH を付与し、親水性複合多孔質膜を作製した。但し、実施例 5～6 においては、塗工液の EVOH 濃度を 1 質量%とした。

[0112] [比較例 1]

ーポリエチレン微多孔膜の作製ー

ポリエチレン溶液の組成及びポリエチレン微多孔膜の製造工程を表 1 に記載のとおりに変更した以外は実施例 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。比較例 1 においては、シートを塩化メチレン浴から搬出した後、40℃の温度雰囲気下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アニール処理をした。

[0113] −ポリエチレン微多孔膜の親水化処理−

ポリエチレン微多孔膜の片面に、プラズマ処理（Nordson MAR CH社製AP-300：出力150W、処理圧力400mTorr、ガス流量160sccm、処理時間45秒）を施し、親水性複合多孔質膜を得た。

[0114] [比較例2]

−ポリエチレン微多孔膜の作製−

ポリエチレン微多孔膜の製造工程を表1に記載のとおりに変更した以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。

[0115] −ポリエチレン微多孔膜の親水化処理−

ポリエチレン微多孔膜の片面に、プラズマ処理（Nordson MAR CH社製AP-300：出力150W、処理圧力400mTorr、ガス流量160sccm、処理時間45秒）を施し、親水性複合多孔質膜を得た。

[0116] [比較例3]

−ポリエチレン微多孔膜の作製−

ポリエチレン溶液の組成及びポリエチレン微多孔膜の製造工程を表1に記載のとおりに変更した以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜を作製した。

[0117] −ポリエチレン微多孔膜の親水化処理−

実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜にEVOHを付与し、親水性複合多孔質膜を作製した。

[0118] [比較例4]

比較例4として、シリンジフィルターであるmdi社製のSYNN0601MNXX104を用意した。このシリンジフィルターが備える多孔質膜は、ナイロン製である。

[0119] [比較例5]

比較例5として、シリンジフィルターであるMembrane Solutions社製のCA025022を用意した。このシリンジフィルターが

備える多孔質膜は、酢酸セルロース製である。

[0120] <親水性複合多孔質膜の物性測定>

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 5 の各親水性複合多孔質膜又は比較用の多孔質膜を試料にして下記の物性測定を行った。比較例 1 ～ 2 の各親水性複合多孔質膜については、プラズマ処理を施した主面の物性を測定した。比較例 4 ～ 5 のシリンジフィルターが備える各多孔質膜については、シリンジフィルターから多孔質膜を取り出し、シリンジフィルターの入口側の主面の物性を測定した。表 2 にその結果を示す。

[0121] [水接触角]

親水性複合多孔質膜を温度 25℃且つ相対湿度 60%の環境に 24 時間以上放置して調湿した後、同じ温度且つ湿度の環境下にて、多孔質膜の表面に注射器で 1 μ L のイオン交換水の水滴を落とし、全自動接触角計 Drop Master DM500（協和界面科学社）を用いて $\theta/2$ 法により水滴落下後 30 秒後の接触角を測定した。

[0122] [膜厚 t]

親水性複合多孔質膜又は比較用の多孔質膜の膜厚 t、並びに、ポリエチレン微多孔膜の厚みは、接触式の膜厚計（ミットヨ社製）にて 20 点測定し、これを平均することで求めた。接触端子は底面が直径 0.5 cm の円柱状の端子を用いた。測定圧は 0.1 N とした。

[0123] [平均孔径 x]

親水性複合多孔質膜又は比較用の多孔質膜の平均孔径 x (μ m) は、PMI 社のパームポロメータ（型式：CFP-1200-AEXL）を用い、浸液に PMI 社製のガルウィック（表面張力 15.9 dyn/cm）を用いて、ASTM E1294-89 に規定するハーフドライ法により求めた。測定温度は 25℃であり、測定圧力は 0～600 kPa の範囲で変化させた。

[0124] [バブルポイント細孔径 y]

親水性複合多孔質膜又は比較用の多孔質膜のバブルポイント（BP）細孔径 y (μ m) は、PMI 社のパームポロメータ（型式：CFP-1200-

AEXL)を用い、ASTM F316-86、JIS K3832に規定するバブルポイント法により求めた。但し、試験時の浸液をPMI社製のガルウィック(表面張力 15.9 dy n/cm)に変更して求める値である。測定温度は 25°C であり、測定圧力は $0\sim 600 \text{ kPa}$ の範囲で変化させた。

[0125] [バブルポイント圧]

親水性複合多孔質膜又は比較用の多孔質膜のバブルポイント(BP)圧は、ポリオレフィン微多孔膜をエタノールに浸漬し、JIS K3832:1990のバブルポイント試験方法に従って、但し、試験時の液温を $24\pm 2^{\circ}\text{C}$ に変更し、印加圧力を昇圧速度 2 kPa/秒 で昇圧しながらバブルポイント試験を行って求める値である。

[0126] [水流量 f]

親水性複合多孔質膜をMD方向 $10 \text{ cm}\times$ TD方向 10 cm に切り出し、透液面積が 17.34 cm^2 であるステンレス製の円形透液セルにセットした。20 kPaの差圧で水100 mLを透過させて、水100 mLが透過するのに要する時間(sec)を計測した。測定は室温 24°C の温度雰囲気で行った。測定条件及び測定値を単位換算して水流量 $f \text{ (mL/(min}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{MPa))}$ を求めた。

[0127] [表面粗さ Ra]

光波干渉式表面粗さ計(Zygo社、NewView5032)を用いて下記の条件での算術平均高さを測定し、表面粗さRaを求めた。

- ・対物レンズ: 20倍ミラウ型(Mirau型)
- ・イメージズーム: 1.0×
- ・FDA Res: Normal又はLow
- ・解析条件: Zygo社の標準アプリケーションであるStich.appを用いて非接触式で各サンプル3箇所のデータを取得した後、粗さ評価のためのオプションアプリケーションであるAdvance Texture.appを用いて表面粗さを解析した。

[0128] <親水性複合多孔質膜の性能評価>

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 5 の各親水性複合多孔質膜を用いて濃縮テストを行った。比較例 1 ～ 2 の各親水性複合多孔質膜を用いる際は、プラズマ処理を施した主面を上流側にした。比較例 4 ～ 5 のシリンジフィルターが備える各多孔質膜を濃縮膜として用いる際は、シリンジフィルターから多孔質膜を取り出し、シリンジフィルターの入口側の主面を上流側にした。表 2 にその結果を示す。濃縮テストの詳細は次のとおりである。

[0129] 被濃縮液として、プロテイン A 修飾ラテックス粒子 (micromod Partikeltechnologie GmbH, 製、micromer) を 25 mM MES 酸緩衝液 (pH 6.0) で 1 ppm に懸濁した懸濁液を用意した。粒子として含まれるラテックス粒子は、直径 100 nm の球状粒子である。

[0130] 親水性複合多孔質膜を直径 13 mm の円形にポンチで打ち抜き、フィルターホルダー (メルクミリポア製、スウィネクス 35) のハウジング内に設置した。10 mL 容量のシリンジ (テルモ製) に懸濁液 10 mL を採取した。シリンジの先端をフィルターホルダーに接続し、フィルターホルダーに懸濁液を通液した。プランジャーに印加する圧力は約 30 N とした。該圧力でプランジャーが移動しない場合は、印加圧力を徐々に上げて、プランジャーが移動する最低限の圧力を印加した。

[0131] [処理時間]

プランジャーを押し始めた時点からプランジャーを押し切った時点までの時間 (秒) を計測した。

[0132] [濃縮率]

プランジャーを押し切った後、フィルターデバイスを上にし、シリンジを下にした状態で、プランジャーを数回往復させ、親水性複合多孔質膜の上流に残留した懸濁液を回収した。回収した懸濁液の測定波長 280 nm の透過度を分光光度計 (株式会社日立ハイテクサイエンス製ダブルビーム分光光度計 U-2900) により定量した。通液前の懸濁液の粒子の濃度 C_a と、回収した懸濁液中の粒子の濃度 C_b と、から濃縮率 (%) = $C_b \div C_a \times 10$

0を算出した。

[0133] 図1 A及び図1 Bは、濃縮テストの器具及び操作を示した模式図である。

図1 Aにおける矢印は、懸濁液が流れる方向を示している。図1 Bにおける矢印は、親水性複合多孔質膜の上流に残留した懸濁液を回収する方向を示している。

[0134]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリエチレン 溶液の組成	デカリン	質量部	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	UHMWPE	Mw	460万	460万	460万	460万	460万	460万	460万	460万	460万
		質量部	3.75	3.75	7.5	5	7.5	7.5	5	7.5	3.75
	HDPE	Mw	56万	56万	56万	56万	56万	56万	56万	56万	56万
		質量部	21.25	21.25	17.5	20	17.5	17.5	20	17.5	21.25
	ポリマ-濃度	質量%	25	25	25	25	25	25	25	25	25
押出	ドライ温度	℃	147	149	148	148	149	148	148	147	148
	冷却温度	℃	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	予備乾燥温度	℃	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	予備乾燥時間	分	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	一次延伸倍率	倍	1.8	1.8	1.1	1.3	1.1	1.6	1.6	1.5	1.4
	本乾燥温度	℃	57	57	57	57	57	57	57	57	57
	本乾燥時間	分	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	MD延伸温度	℃	90	90	90	90	90	90	90	90	90
延伸	MD延伸倍率	倍	4	4	2	2	6.5	4.5	4.5	3	3
	TD延伸温度	℃	125	103	130	130	130	125	125	125	125
	TD延伸倍率	倍	9	9	5	5	13.5	9	9	9	9
	熱固定温度	℃	144	120	140	140	142	147	147	140	144
抽出	抽出時間	秒	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	乾燥温度	℃	40	40	40	40	40	40	40	40	40
親水化処理	A-メル温度	℃	～	～	120	120	120	～	120	～	～
	EVOHコーティング		有り	有り	有り	有り	有り	有り	～	～	有り
	ブラスマ処理		～	～	～	～	～	～	片面	片面	～

[0135] [表2]

	親水化処理	膜厚 t [μm]	平均孔径 x [μm]	t / x ~	BP圧 [MPa]	BP細孔径 y [μm]	差圧20 k Paに おける水流速 [mL/min·cm ²]	水流速 f [mL/min·cm ² ·MPa]	f / y ~	表面粗さ R a [μm]	処理時間 [秒]	透過率 [%]
実施例 1	EVOHコーティング	54	0.24	226	0.05	0.93	6.8	342	367	0.42	45	897
実施例 2	EVOHコーティング	58	0.37	156	0.02	2.18	12.0	600	275	0.60	29	768
実施例 3	EVOHコーティング	46	0.19	241	0.09	0.61	4.7	235	386	0.40	63	358
実施例 4	EVOHコーティング	52	0.45	115	0.06	1.10	15.0	750	682	0.45	25	652
実施例 5	EVOHコーティング	19	0.11	181	0.18	0.27	0.9	43	163	0.34	57	134
実施例 6	EVOHコーティング	34	0.15	230	0.12	0.52	2.5	124	239	0.48	82	529
実施例 7	EVOHコーティング	61	0.13	470	0.12	0.45	1.9	96	212	0.35	90	187
比較例 1	プラズマ処理	35	0.36	96	0.08	0.87	9.6	478	549	0.57	41	68
比較例 2	プラズマ処理	49	0.79	62	0.03	2.30	16.6	829	361	0.46	37	72
比較例 3	EVOHコーティング	160	0.25	640	0.05	1.03	2.0	100	97	0.46	182	527
比較例 4	なし	155	0.26	596	0.12	0.53	-	-	-	0.26	123	96
比較例 5	なし	144	0.21	686	0.17	0.31	-	-	-	0.40	132	98

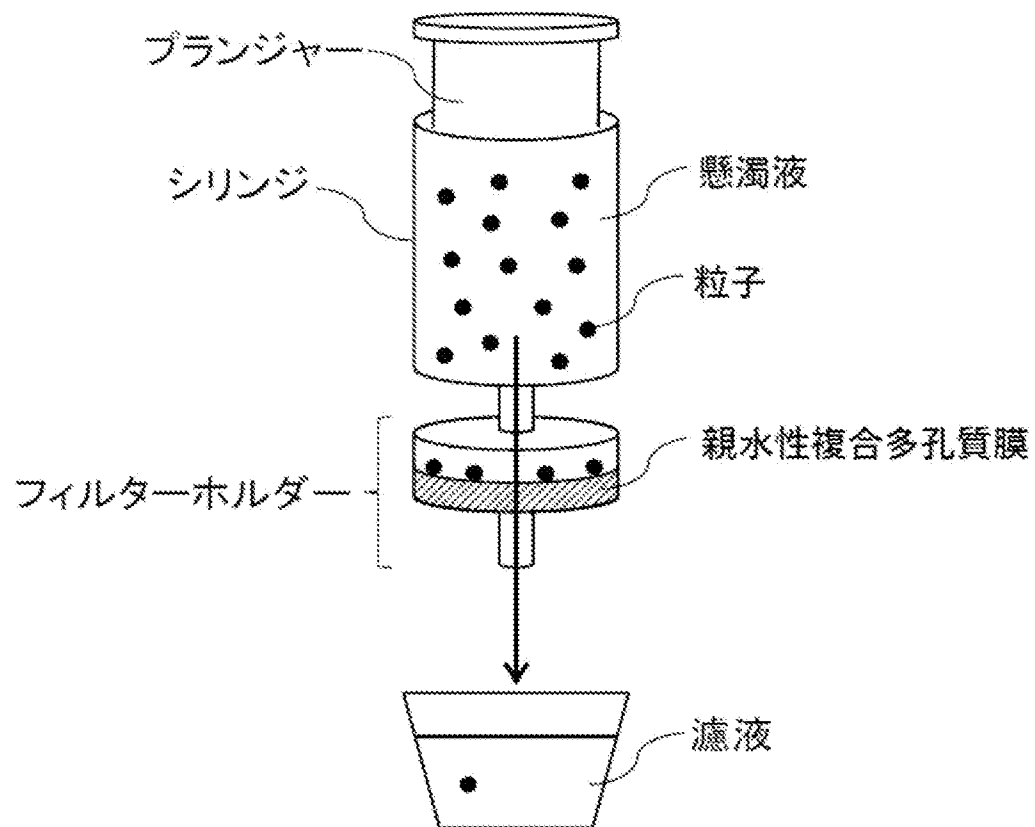
[0136] 表2に示されるように、オレフィン・ビニルアルコール系樹脂でポリオレフィン微多孔膜を親水化した実施例の親水性複合多孔質膜は、ナノオーダーサイズのラテックス粒子を簡易に、かつ迅速で効率よく濃縮することができた。

これに対し、比較例では、いずれも濃縮処理を良好に行うことができなかった。

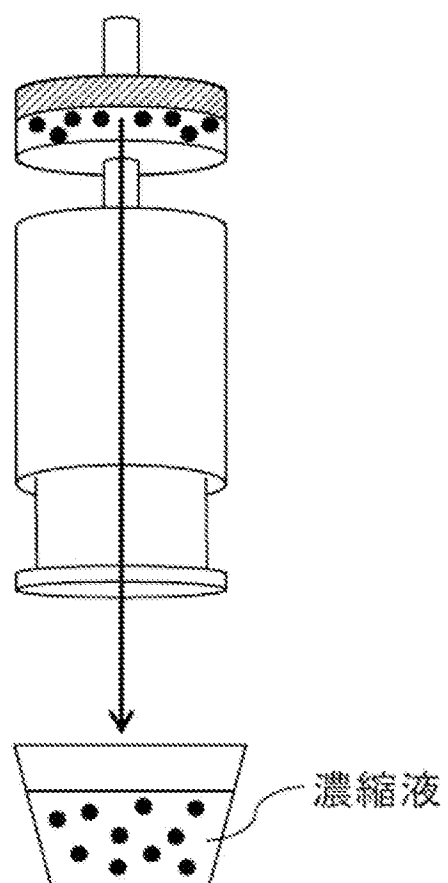
請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン微多孔膜と、
前記ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の主面及び空孔内表面を被覆するオレフィン・ビニルアルコール系樹脂と、
を備え、膜厚 t (μm) とパームポロメータで測定した平均孔径 x (μm) との比 t/x が $50 \sim 630$ である、親水性複合多孔質膜。
- [請求項2] 前記平均孔径 x が、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載の親水性複合多孔質膜。
- [請求項3] パームポロメータで測定したバブルポイント細孔径 y が、 $0.8 \mu\text{m}$ 超 $3 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1又は請求項2に記載の親水性複合多孔質膜。
- [請求項4] 水流量 f ($\text{mL} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{MPa})$) とパームポロメータで測定したバブルポイント細孔径 y (μm) との比 f/y が、 $100 \sim 480$ である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の親水性複合多孔質膜。
- [請求項5] 膜厚 t が、 $10 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の親水性複合多孔質膜。
- [請求項6] 表面粗さ R_a が、 $0.3 \mu\text{m} \sim 0.7 \mu\text{m}$ である、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の親水性複合多孔質膜。
- [請求項7] バブルポイント圧が、 0.02MPa 以上 0.15MPa 以下である、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の親水性複合多孔質膜。
- [請求項8] 水流量 f が、 $20 \text{mL} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{MPa})$ 以上である、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の親水性複合多孔質膜。

[図1A]



[図1B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/002933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 9/42 (2006.01) i

FI: C08J9/42 CES

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)

C08J9/42

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 61-271003 A (ASAHI MEDICAL CO., LTD.) 01.12.1986 (1986-12-01) claims, examples	1-8
A	JP 10-28852 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 03.02.1998 (1998-02-03) entire text	1-8
A	WO 95/19219 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 20.07.1995 (1995-07-20) entire text	1-8
A	JP 2011-526830 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 20.10.2011 (2011-10-20) entire text	1-8
A	JP 2011-526831 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 20.10.2011 (2011-10-20) entire text	1-8



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

"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

26 March 2020 (26.03.2020)

Date of mailing of the international search report

14 April 2020 (14.04.2020)

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/JP2020/002933

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 2016-183341 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 20.10.2016 (2016-10-20) entire text	1-8
A	JP 2013-534464 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 05.09.2013 (2013-09-05) entire text	1-8
A	WO 2017/195457 A1 (ASAHI KASEI MEDICAL CO., LTD.) 16.11.2017 (2017-11-16) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/002933

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 61-271003 A	01 Dec. 1986	US 5084173 A claims, examples EP 203459 A2 (Family: none)	
JP 10-28852 A WO 95/19219 A1	03 Feb. 1998 20 Jul. 1995	US 5863645 A claims, examples EP 740952 A1	
JP 2011-526830 A	20 Oct. 2011	US 2011/0094960 A1 claims, examples WO 2010/002502 A2 EP 2303438 A2	
JP 2011-526831 A	20 Oct. 2011	US 2011/0092606 A1 claims, examples WO 2010/002512 A1 CN 102131567 A	
JP 2016-183341 A	20 Oct. 2016	US 2013/0109262 A1 claims, examples WO 2011/152967 A2 EP 2576029 A2	
JP 2013-534464 A	05 Sep. 2013	US 2013/0109262 A1 claims, examples WO 2011/152967 A2 EP 2576029 A2	
WO 2017/195457 A1	16 Nov. 2017	CN 109070021 A TW 201739504 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 9/42(2006.01)i FI: C08J9/42 CES		
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）） C08J9/42		
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 61-271003 A（旭メデイカル株式会社）01.12.1986（1986-12-01） 特許請求の範囲、実施例	1-8
A	JP 10-28852 A（三菱レイヨン株式会社）03.02.1998（1998-02-03） 全文	1-8
A	WO 95/19219 A1（三菱レイヨン株式会社）20.07.1995（1995-07-20） 全文	1-8
A	JP 2011-526830 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 20.10.2011（2011-10-20） 全文	1-8
A	JP 2011-526831 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 20.10.2011（2011-10-20） 全文	1-8
A	JP 2016-183341 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 20.10.2016（2016-10-20） 全文	1-8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26.03.2020		国際調査報告の発送日 14.04.2020
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） 赤澤 高之 4F 4049 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-534464 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 05.09.2013 (2013 - 09 - 05) 全文	1-8
A	WO 2017/195457 A1 (旭化成メディカル株式会社) 16.11.2017 (2017 - 11 - 16) 全文	1-8

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/JP2020/002933

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	61-271003	A	01.12.1986	US	5084173	A	
				claims, examples			
				EP	203459	A2	
JP	10-28852	A	03.02.1998	(ファミリーなし)			
WO	95/19219	A1	20.07.1995	US	5863645	A	
				claims, examples			
				EP	740952	A1	
JP	2011-526830	A	20.10.2011	US	2011/0094960	A1	
				claims, examples			
				WO	2010/002502	A2	
				EP	2303438	A2	
JP	2011-526831	A	20.10.2011	US	2011/0092606	A1	
				claims, examples			
				WO	2010/002512	A1	
				CN	102131567	A	
JP	2016-183341	A	20.10.2016	US	2013/0109262	A1	
				claims, examples			
				WO	2011/152967	A2	
				EP	2576029	A2	
JP	2013-534464	A	05.09.2013	US	2013/0109262	A1	
				claims, examples			
				WO	2011/152967	A2	
				EP	2576029	A2	
WO	2017/195457	A1	16.11.2017	CN	109070021	A	
				TW	201739504	A	