

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

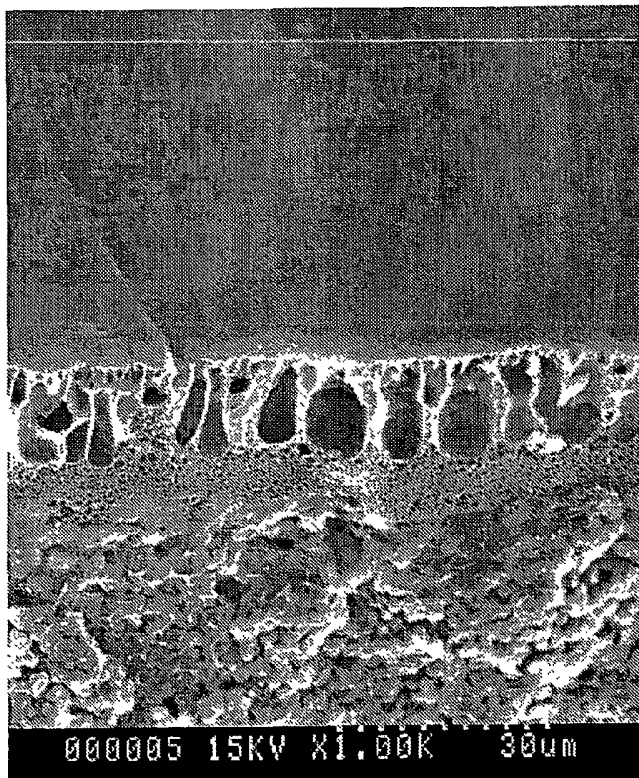
(10) 国際公開番号
WO 03/106545 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08J 9/28, B01D 71/26, 71/34, 69/02, C02F 1/44, H01M 8/02, 2/16, A61M 1/18
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06593
- (22) 国際出願日: 2003 年 5 月 27 日 (27.05.2003)
- (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2002-173931 2002 年 6 月 14 日 (14.06.2002) JP
特願2003-43917 2003 年 2 月 21 日 (21.02.2003) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目
2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森川 博文 (MORIKAWA, Hirofumi); 〒520-0055 滋賀県草津市野路町759-1-102 Shiga (JP). 峯岸 進一 (MINEGISHI, Shin-ichi); 〒520-0818 滋賀県大津市西ノ庄5-25-703 Shiga (JP). 古野 修治 (FURUNO, Shuji); 〒607-8088 京都府京都市山科区竹鼻地藏寺南町16番B-36 Kyoto (JP). 石崎 利之 (ISHIZAKI, Toshiyuki); 〒521-1332 滋賀県蒲生郡安土町東老蘇1523-3 Shiga (JP). 辺見 昌弘 (HENMI, Masahiro); 〒520-0835 滋賀県大津市別保2丁目4-20-306 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, IN, JP, KR, SG.

[続葉有]

(54) Title: POROUS MEMBRANE AND METHOD OF MANUFACTURING THE POROUS MEMBRANE

(54) 発明の名称: 多孔質膜およびその製造方法



(57) Abstract: A porous membrane having a high strength, a high water permeability, and a high stopping performance, comprising both a three-dimensional net-like structure and a spherical structure, whereby the porous membrane can be suitably used as a porous membrane for water treatment, a separator for battery, a charged membrane, a fuel cell, and a porous membrane for blood purification.

(57) 要約: 本発明の目的は、高強度、高透水性能および高阻止性能を有する多孔質膜を提供することにある。本発明は、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜である。本発明の多孔質膜は、水処理用多孔質膜や、電池用セパレーター、荷電膜、燃料電池、血液浄化用多孔質膜などに好適である。



WO 03/106545 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

多孔質膜およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、飲料水製造、浄水処理、排水処理などの水処理に用いられる精密ろ過膜や限外ろ過膜に関する。さらにそれらの多孔質膜を有する多孔質膜モジュールおよび水の分離装置に関する。また、多孔質膜を用いた電池用セパレーター、荷電膜、燃料電池および血液浄化用膜に関する。

背景技術

近年、多孔質膜は、浄水処理、排水処理などの水処理分野、血液浄化などの医療用途、食品工業分野、電池用セパレーター、荷電膜、燃料電池等様々な方面で利用されている。

飲料水製造分野、すなわち浄水処理用途や排水処理用途などの水処理分野においては、従来の砂濾過、凝集沈殿過程の代替や、処理水質向上のために、分離膜が用いられるようになってきている。これらの分野では処理水量が大きいと、分離膜の透水性能が優れていれば、膜面積を減らすことが可能となり、装置がコンパクトになるため設備費が節約でき、膜交換費や設置面積の点からも有利になってくる。また、分離膜には耐薬品性能が求められている。浄水処理では透過水の殺菌や膜のバイオフィウリング防止の目的で次亜塩素酸ナトリウムなどの殺菌剤を膜モジュール部分に添加したり、膜の薬液洗浄として、酸、アルカリ、塩素、界面活性剤などで膜を洗浄することがある。そのため近年では耐薬品性の高い素材としてポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を用いた分離膜が開発され、使われている。また、浄水処理分野では、家畜の糞尿などに由来するクリプトスポリジウムなどの塩素に対して耐性のある病原性微生物が浄水場で処理しきれず、処理水に混

入する事故が１９９０年代から顕在化している。このような事故を防ぐため分離膜には、原水が処理水に混入しないような十分な分離特性と高い物理的強度が要求されている。

医療分野においては、血液浄化、特に腎機能を代用するための血液透析、血液濾過および血液濾過透析等、体外循環による血中老廃物の除去を目的として、多孔質膜が用いられるようになってきている。また、食品分野においては、発酵に用いた酵母の分離除去や、液体の濃縮を目的として、多孔質膜が用いられる例がある。さらに、電池分野においては、電解液は透過できるが電池反応で生じる生成物は透過できないようにするための電池用セパレーターとして、多孔質膜が用いられるようになってきている。燃料電池分野においても、高分子固体電解質の基材として、多孔質膜が用いられる例がある。一方、超純水製造分野においては、よりイオン排除性を高め、得られる純水の純度を高めるために、荷電性多孔質膜が用いられる例がある。

これら多孔質膜に求められる性能は、優れた分離特性、化学的強度および物理的強度と、各被処理液体をどれだけ透過させられるかを示す尺度である透過性能である。

欧州特許出願第００３７８３６号には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を良溶媒に溶解したポリマー溶液を、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の融点よりかなり低い温度で、口金から押出したり、ガラス板上にキャストしたりして成形した後、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の非溶媒を含む液体に接触させて非溶媒誘起相分離により非対称多孔構造を形成させる湿式溶液法が開示されている。しかしながら湿式溶液法では、膜厚方向に均一に相分離を起こすことが困難であり、マクロボイドを含む非対称膜となるため機械的強度が十分でないという問題がある。また、膜構造や膜性能に与える製膜条件因子が多く、製膜工程の制御が難しく、再現性も乏しいといった欠点がある。また、比較的近年では米国特許第５０２２９９０号で開示されているように、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に無機微粒子と有機液状体を熔融混練し、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の融

点以上の温度で口金から押し出したり、プレス機でプレスしたりして成形した後、冷却固化し、その後有機液状体と無機微粒子を抽出することにより多孔構造を形成する溶融抽出法が開示されている。溶融抽出法の場合、空孔性の制御が容易で、マクロボイドは形成せず比較的均質で高強度の膜が得られるものの、無機微粒子の分散性が悪いとピンホールのような欠陥を生じる可能性がある。さらに、溶融抽出法は、製造コストが極めて高くなるという欠点を有している。

また、ポリエチレン系、ポリプロピレン系などのポリオレフィン系樹脂を素材にする多孔質膜の製造方法にもいくつかの技術が開示されている。例えば、ポリオレフィン系樹脂に無機充填剤を添加したフィルムを少なくとも一軸方向に延伸し、無機充填剤とポリオレフィンとの間で界面剥離を起こさせることによりボイドを発生させる方法（例えば特開平7-26076号公報、特開平9-25372号公報）がある。しかしながらこの方法は、無機充填剤を除去するために、無機充填剤を抽出する必要があり、製造コストが極めて高くなるといった欠点を有している。また、この方法では、膜表面の孔径を制御しにくく、0.1~1.0 μ mの比較的孔径の大きな膜しか製造できないという欠点を有する。

欧州特許出願第0245863号では、多孔質膜の上にさらに限外ろ過膜を載せた複合膜について述べられている。この複合膜は、基材となる多孔質膜への限外ろ過膜の結合性を良くするために、グリセリンのアルコール溶液などで処理後、乾燥してポリマー溶液を塗布し、非溶媒で凝固して限外ろ過膜を形成させるものであるため、工程が複雑で製造コストが極めて高くなるという欠点を有する。

25 発明の開示

本発明の目的は、高強度、高透水性能および高阻止性能を有する多孔質膜を提供することにある。

本発明は、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜である。

本発明は、上記の多孔質膜を用いた多孔質膜モジュール、および、その多孔質膜モジュールの原水側に加圧手段または透過水側に吸引手段を具備する水の分離装置を含む。

5 本発明は、上記の分離装置を用いて原水から透過水を得る透過水の製造方法を含む。

本発明は、上記の多孔質膜を用いた電池用セパレーター、荷電膜、燃料電池、および、血液浄化用膜を含む。

10 本発明は、熱可塑性樹脂を溶媒に溶解し、該樹脂溶液を口金から冷却液体中に吐出することにより固化せしめて多孔質膜を製造するにあたって、該膜の片面と他方の面とで冷却液体の組成を変える、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜の製造方法である。

本発明は、球状構造からなる多孔質膜の少なくとも一方の側に、三次元網目状構造を形成する、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜の製造方法である。

15 本発明は、三次元網目状構造形成用樹脂溶液と球状構造形成用樹脂溶液とを、口金から同時に吐出した後、固化せしめる、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜の製造方法である。

図面の簡単な説明

20 第1図は、本発明に係る実施例1の方法により製造した中空糸膜断面写真。

第2図は、本発明に係る実施例1の方法により製造した中空糸膜の外表面付近断面写真。

25 第3図は、本発明に係る実施例1の方法により製造した中空糸膜の内表面付近断面写真。

第4図は、本発明に係る比較例2の方法により製造した中空糸膜断面写真。

第5図は、本発明に係る比較例2の方法により製造した中空糸膜の外表面付近断面写真。

第 6 図は、本発明に係る比較例 2 の方法により製造した中空糸膜の内表面付近断面写真。

第 7 図は、本発明に係る比較例 2 3 の方法により製造した中空糸膜の外表面付近断面写真。

5 第 8 図は、本発明に係る実施例 2 6 の方法により製造した中空糸膜の外表面付近断面写真。

第 9 図は、中空糸膜モジュールの一例を示す図。

第 1 0 図は、中空糸膜モジュールを用いた水の分離装置の一例を示す図。

10 第 1 1 図は、スパイラル型エレメントの一例を示す図。

第 1 2 図は、プレートアンドフレーム型エレメントの一例を示す図。

第 1 3 図は、ダイレクトメタノール型燃料電池の M E A の模式図。

発明を実施するための最良の形態

15 本発明の多孔質膜は、三次元網目状構造と球状構造との両方を有することが特徴である。ここで、三次元網目状構造とは、固形分が三次元的に網目状に広がっている構造のことをいう。三次元網目状構造には、網を形成する固形分に仕切られた細孔を有する。

またここで、球状構造とは、多数の球状もしくは略球状の固形分が、
20 直接もしくは筋状の固形分を介して連結している構造のことをいう。球状構造は、もっぱら球晶からなると推定される。球晶とは、熱可塑性樹脂溶液が相分離して多孔構造を形成する際に、熱可塑性樹脂が球形に析出、固化した結晶のことである。

三次元網目状構造の平均孔径は、平均孔径 5 n m 以上 5 0 μ m 以下が
25 好ましく、より好ましくは 1 0 n m 以上 3 0 μ m 以下である。三次元網目状構造の平均孔径とは、この細孔の平均孔径のことである。細孔の平均孔径は、多孔質膜の断面を細孔が明瞭に確認できる倍率で走査型電子顕微鏡 (S E M) 等を用いて写真を撮り、1 0 個以上、好ましくは 2 0 個以上の任意の細孔の直径を測定し、数平均して求める。画像処理装置

等を用いて、細孔の直径の平均値を求め、等価円直径の平均を平均孔径とすることも好ましく採用できる。等価円直径の平均は、楕円形状のものの場合、短径を a 、長径を b とすると、 $(a \times b)^{0.5}$ で求めることができる。

- 5 球状構造の平均直径は、平均直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下である。球状構造の直径は、多孔質膜の表面または断面を球晶が明瞭に確認できる倍率で走査型電子顕微鏡等を用いて写真を撮り、 10 個以上、好ましくは 20 個以上の任意の球状構造の直径を測定し、数平均して求める。写真を画像処理装置で解析し、等価円直径の平均を平均直径とすることも好ましく採用できる。

- 球状構造を有する膜は、透過性能を保ったまま強度の高い膜を得ることができるが、阻止性能を高くすることが困難である。本発明の多孔質膜は、三次元網目状構造と球状構造との両方を同時に有する膜構造とすることにより、高強度、高い透過性能および高い阻止性能を有する多孔質膜を得ることができた。特に、三次元網目状構造の平均孔径を 5 nm 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下、かつ、球状構造の平均直径を $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、強度、透過性能、および、阻止性能をより高いレベルでバランスさせることができるので好ましい。三次元網目状構造は、特に平均孔径 $50 \mu\text{m}$ を越えるマクロポイドを有するように構成した場合は、透過性能の高い膜を得ることができるが、一方で強度が低くなる。

- 三次元網目状構造と球状構造は、どのような形で共存していても良いが、強度、透過性能、および、阻止性能を高いレベルでバランスさせるために、三次元網目状構造の層と、球状構造の層が積層された構造を有することが好ましい。また、製造上の容易性を考えると、膜の一方の側を三次元網目状構造に、他方の側を球状構造に構成することが特に好ましい。

本発明の多孔質膜は、 50 kPa 、 25°C における透水性能が 0.1

- $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h r}$ 以上 $10 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h r}$ 以下、 $0.843 \mu\text{m}$ 径粒子の阻止率が 90% 以上、破断強度が 2 MPa 以上、破断伸度が 15% 以上であることが好ましい。透水性能は、より好ましくは $0.15 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h r}$ 以上 $7 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h r}$ 以下である。 $0.843 \mu\text{m}$ 径粒子の阻止率は、より好ましくは 95% 以上である。破断強度は、より好ましくは 3 MPa 以上である。破断伸度は、より好ましくは 20% 以上である。以上の条件を満たすことで、水処理、電池用セパレーター、荷電膜、燃料電池、血液浄化用膜に等の用途に十分な強度、透過性能および阻止性能を有する多孔質膜を得ることができる。
- 10 本発明の多孔質膜は、中空糸膜形状、平膜形状いずれの形態でも好ましく用いることができる。
- 透水性能と阻止性能の測定方法は、中空糸膜では、中空糸膜 4 本からなる長さ 200 mm のミニチュアモジュールを作製して測定した。温度 25°C 、ろ過差圧 16 kPa の条件下に、逆浸透膜濾過水の外圧全ろ過を 30 分間行い、透過量 (m^3) を求めた。その透過量 (m^3) を単位時間 (h) および有効膜面積 (m^2) あたりの値に換算し、さらに ($50/16$) 倍することにより、圧力 50 kPa における値に換算することで透水性能を求めた。また、温度 25°C 、ろ過差圧 16 kPa の条件下に、平均粒径 $0.843 \mu\text{m}$ のポリスチレンラテックス粒子を分散させた濾過水の外圧全ろ過を 30 分間行った。原水中および透過水中のラテックス粒子の濃度を波長 240 nm の紫外吸収係数を測定して求め、その濃度比から阻止性能を求めることができる。平膜では、膜を直径 50 mm の円形に切り出し、円筒型のろ過ホルダーにセットし、その他は中空糸膜と同様の操作をすることで求めることができる。透水性能は、ポンプ等で加圧や吸引して得た値を換算して求めても良い。水温についても、評価液体の粘性で換算しても良い。透水性能が $0.1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h r}$ 未満の場合には、透水性能が低すぎ、多孔質膜として好ましくない。また逆に透水性能が $10 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h r}$ を越える場合には、多孔質膜の孔径が大きすぎ、不純物の阻止性能が低くなり好ましくない。 0.843μ

m径粒子の阻止率が90%に満たない場合にも、やはり多孔質膜の孔径が大きすぎ、不純物の阻止性能が低くなり好ましくない。

破断強度と破断伸度の測定方法は特に限定されるものではないが、例えば、引張り試験機を用い、測定長さ50mmの試料を引張り速度50mm/分で引張り試験を試料を変えて5回以上行い、破断強度の平均値と、破断伸度の平均値を求めることで測定することができる。破断強度が2MPa未満、または破断伸度が15%未満の場合には、多孔質膜を扱う際のハンドリング性が悪くなり、かつ、ろ過時における膜の破断や圧壊が起こりやすくなって好ましくない。

- 10 多孔質膜表面の平均孔径の好ましい値は、多孔質膜の用途によって異なるが、本発明の多孔質膜は、膜の少なくとも一方の側の表面の平均孔径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらには $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面の平均孔径の下限は、用途によって異なるが、一般的には $0.001\mu\text{m}$ (1nm) 以上が好ましい。また、孔径分布も狭いほうが好ましい。特に、水処理用分離膜においては、多孔質膜表面の平均孔径は、 $0.005\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.007\sim 0.2\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。平均孔径がこの範囲内にあると、高い阻止性能と高い透水性能を両立できる。さらに、平均孔径がこの範囲にあると、水中の汚れ物質が細孔に詰まりにくく、透水性の低下が起こりにくいため、多孔質膜をより長期間連続して使用できる。また、詰まった場合でも、いわゆる逆洗や空洗によって汚れ物質を除去することが容易である。ここで、汚れ物質とは、水源によって異なるが、例えば、河川や湖などでは、土や泥に由来する無機物やそのコロイド、微生物やその死骸、植物や微生物に由来するフミン質などを挙げることができる。
- 25 逆洗とは、通常のろ過と逆の方向に透過水などを流すことであり、空洗とは、中空糸膜の場合に空気を送って中空糸膜を揺らし膜表面に堆積した汚れ物質を除去することである。

膜のどちらの表面において、平均孔径を $0.5\mu\text{m}$ 以下としてもよいが、水処理用分離膜においては、強度、透水性能、阻止性能および耐汚

れ性の全てを高くできることから、原水と接する膜の外側を三次元網目状構造に、内側を球状構造に構成し、かつ、外側の表面の平均孔径を $0.5 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

- 表面の平均孔径は、多孔質膜の表面を細孔が明瞭に確認できる倍率で
5 SEM等を用いて写真を撮り、10個以上、好ましくは20個以上の任意の細孔の直径を測定し、数平均して求める。画像処理装置等を用いて、細孔の直径の平均値を求め、等価円直径の平均を平均孔径とすることも好ましく採用できる。等価円直径の平均は、楕円形状のものの場合、短径を a 、長径を b とすると、 $(a \times b)^{0.5}$ で求めることができる。
- 10 本発明に用いられる樹脂は、特に限定されないが、球状構造を作りやすいことから、熱可塑性樹脂が好ましい。ここで、熱可塑性樹脂とは、鎖状高分子物質からできており、加熱すると外力によって変形・流動する性質が表れる樹脂のことをいう。熱可塑性樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 樹脂、ポリスチレン、
15 アクリロニトリル-スチレン (AS) 樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変成ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、
20 ポリエーテルスルホンおよびこれらの混合物や共重合体が挙げられる。これらと混和可能な他の樹脂を混和しても良い。

本発明に用いる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂およびポリフッ化ビニリデン系樹脂から選ばれたものが耐薬品性が高いため、特に好ましい。

- 25 本発明におけるポリエチレン系樹脂とは、ポリエチレンホモポリマーおよび／またはポリエチレン共重合体を含有する樹脂のことである。複数の種類のポリエチレン共重合体を含有しても構わない。ポリエチレン共重合体としては、プロピレン、ブテン、ペンテンなどの直鎖状不飽和炭化水素から選ばれた1種類以上とエチレンとの共重合体が挙げられる。

本発明におけるポリプロピレン系樹脂とは、ポリプロピレンホモポリマーおよび／またはポリプロピレン共重合体を含有する樹脂のことである。複数の種類のポリプロピレン共重合体を含有しても構わない。ポリプロピレン共重合体としては、エチレン、ブテン、ペンテンなどの直鎖状不飽和炭化水素から選ばれた１種類以上とプロピレンとの共重合体が挙げられる。

本発明におけるポリフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデンホモポリマーおよび／またはフッ化ビニリデン共重合体を含有する樹脂のことである。複数の種類のフッ化ビニリデン共重合体を含有しても構わない。フッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレンから選ばれた１種類以上とフッ化ビニリデンとの共重合体が挙げられる。またポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は、要求される多孔質膜の強度と透水性能によって適宜選択すれば良く、５万以上１００万以下が好ましい。多孔質膜への加工性を考慮した場合は１０万以上７０万以下が好ましく、さらに１５万以上６０万以下が好ましい。

また、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、混和可能な他の樹脂を５０重量％以下含んでもよい。例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の場合は、アクリル樹脂を５０重量％以下の範囲で含むことも好ましい。ここで、アクリル樹脂とは、主としてアクリル酸、メタクリル酸およびこれらの誘導体、たとえばアクリルアミド、アクリロニトリルなどの重合体を包含する高分子化合物をいう。特にアクリル酸エステル樹脂やメタクリル酸エステル樹脂が、ポリフッ化ビニリデン系樹脂との混和性が高いことから、好ましく用いられる。このように複数の樹脂を混和したポリマーブレンドで構成することによって、強度、透水性能、阻止性能などを調整することができる。

また、三次元網目状構造および球状構造は、同一の樹脂で構成しても良いが、異なる樹脂で構成してもかまわない。三次元網目状構造および球状構造を、同一の樹脂で構成した場合は、両者の親和性が高くなるの

で好ましい。一方、両者を異なる樹脂で構成した場合は、強度、透水性能、阻止性能などをより広い範囲で調整することができる。球状構造は、前記のように熱可塑性樹脂で構成することが好ましいが、三次元網目状構造については、もっと広範な樹脂から選択することができるので、選択の幅が広がる。また、三次元網目状構造および球状構造のいずれか一方もしくは両方を、他方と同一の樹脂を含むポリマーブレンドで構成することも好ましい。これにより、両者の親和性が高く保ちつつ、強度、透水性能、阻止性能などを広い範囲で調整することができる。

上述の多孔質膜は、原液流入口や透過液流出口などを備えたケーシングに收容され多孔質膜モジュールとして使用される。多孔質膜モジュールは、多孔質膜が中空糸膜である場合には、中空糸膜を複数本束ねて円筒状の容器に納め、両端または片端をポリウレタンやエポキシ樹脂等で固定し、透過液を回収できるようにしたり、平板状に中空糸膜の両端を固定して透過液を回収できるようにする。多孔質膜が平膜である場合には、平膜を集液管の周りに封筒状に折り畳みながらスパイラル状に巻き取り、円筒状の容器に納め、透過液をできるようにしたり、集液板の両面に平膜の配置して周囲を水密に固定し、透過液を回収できるようにする。

そして、多孔質膜モジュールは、少なくとも原液側に加圧手段もしくは透過液側に吸引手段を設け、水などを処理する液体分離装置として用いられる。加圧手段としてはポンプを用いてもよいし、また水位差による圧力を利用してもよい。また、吸引手段としては、ポンプやサイフォンを利用すればよい。

この液体分離装置は、水処理分野であれば浄水処理、上水処理、排水処理、工業用水製造などで利用でき、河川水、湖沼水、地下水、海水、下水、排水などを被処理水とする。

また、上記多孔質膜は、電池の内部で正極と負極とを分離する電池用セパレーターに用いることもでき、この場合、イオンの透過性が高いことによる電池性能の向上や、破断強度が高いことによる電池の耐久性向

上などの効果が期待できる。

さらに、上記の製造方法により作成した多孔質膜は、荷電基（イオン交換基）を導入して荷電膜とすると、イオンの認識性向上や、破断強度が高いことによる荷電膜の耐久性向上などの効果が期待できる。

- 5 さらにまた、上記の多孔質膜にイオン交換樹脂を含浸し、イオン交換膜として燃料電池に用いると、特に燃料にメタノールを用いる場合、イオン交換膜のメタノールによる膨潤が抑えられ、アノード側からカソード側へのイオン交換膜を通じたメタノールの漏洩いわゆるクロスオーバーが抑えられるので、燃料電池性能の向上が期待できる。さらに、破断
- 10 強度が高いことによる燃料電池の耐久性向上なども期待できる。

そして、上記の多孔質膜を血液浄化用膜として用いると、血中老廃物の除去性向上や、破断強度が高いことによる血液浄化用膜の耐久性向上などが期待できる。

- 本発明の、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜は、
- 15 種々の方法により製造することができる。たとえば、一種類の樹脂溶液から三次元網目状構造と球状構造との両方を同時に形成する方法、球状構造からなる多孔質膜の少なくとも一方の側に、三次元網目状構造を有する層を後から形成する方法、二種類以上の樹脂溶液を口金から同時に吐出し、三次元網目状構造と球状構造との両方を同時に形成する方法な
- 20 どが挙げられる。

- 以下に、まず一種類の樹脂溶液から三次元網目状構造と球状構造との両方を同時に形成する方法を説明する。この製造方法において、例えば熱可塑性樹脂を20重量%以上60重量%以下程度の比較的高濃度で、該樹脂の貧溶媒または良溶媒に比較的高温で溶解し、該熱可塑性樹脂溶
- 25 液を冷却固化せしめることにより、三次元網目状構造と球状構造との両方を同時に形成する。ここで貧溶媒とは、樹脂を60℃以下の低温では5重量%以上溶解させることができないが、60℃以上かつ樹脂の融点以下（例えば樹脂が、フッ化ビニリデンホモポリマー単独で構成される場合は178℃程度）の高温領域で5重量%以上溶解させることができ

る溶媒のことである。貧溶媒に対し、60℃以下の低温でも樹脂を5重量%以上溶解させることが可能な溶媒を良溶媒、樹脂の融点または液体の沸点まで、樹脂を溶解も膨潤もさせない溶媒を非溶媒と定義する。ここでポリフッ化ビニリデン系樹脂の場合、貧溶媒としては、シクロヘキサノン、イソホロン、γ-ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、フタル酸ジメチル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレンカーボネート、ジアセトンアルコール、グリセロールトリアセテート等の中鎖長のアルキルケトン、エステル、グリコールエステルおよび有機カーボネート等およびその混合溶媒が挙げられる。非溶媒と貧溶媒の混合溶媒であっても、上記貧溶媒の定義を満たす溶媒は、貧溶媒であると定義する。また良溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、リン酸トリメチル等の低級アルキルケトン、エステル、アミド等およびその混合溶媒が挙げられる。さらに非溶媒としては、水、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、低分子量のポリエチレングリコール等の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、塩素化炭化水素、またはその他の塩素化有機液体およびその混合溶媒等が挙げられる。

上記製造方法では、まず熱可塑性樹脂を20重量%以上60重量%以下の比較的高濃度で、該樹脂の貧溶媒もしくは良溶媒に、80～170℃程度の比較的高温で溶解し、熱可塑性樹脂溶液を調整することが好ましい。樹脂濃度は高くなれば高い強伸度特性を有する多孔質膜が得られるが、高すぎると製造した多孔質膜の空孔率が小さくなり、透水性能が低下する。また、調整した樹脂溶液の粘度が適正範囲に無ければ、多孔質膜に成形することはできない。樹脂濃度は、30重量%以上50重量%

以下の範囲が、より好ましい。

樹脂溶液を固化するにあたっては、口金から樹脂溶液を冷却浴中に吐出することにより、冷却固化することが好ましい。この際、冷却浴に用いる冷却液体として、温度が5～50℃であり、濃度が60～100%の貧溶媒もしくは良溶媒を含有する液体を用いて固化させることが好ましい。冷却液体には、貧溶媒、良溶媒以外に非溶媒を含有していても良い。熱可塑性樹脂を比較的高濃度で、該樹脂の貧溶媒もしくは良溶媒に比較的高温で溶解し、急冷して固化することにより、得られる膜の構造を、微細な球状構造、もしくは、マクロボイドを有さない緻密な網目構造とすることができる。特に、球状構造を有する膜は、高い強度と高い透水性を得ることができる。膜の構造が、球状構造になるか、網目構造になるかは、樹脂溶液の濃度および温度、樹脂を溶解する溶媒の組成、冷却浴を構成する冷却液体の温度および組成の組み合わせにより、制御することができる。一方、従来法の湿式溶液法では、透水性を発現させるため、樹脂溶液の濃度は10重量%以上20重量%以下程度であり、得られる膜の構造はマクロボイドを有する網目構造であり、強伸度が大きい膜は得られていなかった。

本発明の多孔質膜を得るためには、樹脂溶液の濃度のみならず、樹脂を溶解する溶媒の組成と冷却浴を構成する冷却液体の組成との組み合わせが重要である。特に、三次元網目状構造と球状構造との両方を有するようにするために、樹脂溶液を固化せしめるにあたって、膜の片面と、他方の面とで、冷却液体の組成を変えることが好ましい。すなわち、樹脂溶液の組成と冷却液体の組成の組み合わせを、片面では三次元網目状構造が生じるように、他方の面では、球状構造が生じるように調整する。

多孔質膜の形状を中空糸とする場合には、樹脂溶液を調整した後、該樹脂溶液を中空糸膜紡糸用の二重管式口金の外側の管から吐出し、中空部形成液体を二重管式口金の内側の管から吐出しながら冷却浴中で固化し、中空糸膜とする。この際、中空部形成流体には、通常気体もしくは液体を用いることができるが、本発明においては、冷却液体と同様の、

濃度が60～100%の貧溶媒もしくは良溶媒を含有する液体を用いることが好ましく採用できる。この際、上記と同様に、中空部形成液体と冷却浴の冷却液体の組成を変えることにより、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する中空糸膜を形成することが可能となる。なお、こ
5 ここで、中空部形成液体も冷却して供給しても良いが、冷却浴の冷却力のみで中空糸膜を固化するのに十分な場合は、中空部形成液体は冷却せずに供給しても良い。

また、多孔質膜の形状を平膜とする場合には、樹脂溶液を調整した後、該樹脂溶液をスリット口金から吐出し、冷却浴中で固化し平膜とするが、
10 この際、平膜の一方の側に接触する冷却液体の組成と他方に接触する冷却液体の組成をそれぞれ調整したり、平膜の一方の側のみ冷却浴を接触させることにより、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する平膜を形成することが可能となる。平膜の一方の側に接触する冷却液体の組成と他方に接触する冷却液体の組成を変える方法としては、特に限定され
15 ないが、例えば平膜の一方の側からある冷却液を、他方の側から他の冷却液をそれぞれ吹きかける方法が挙げられる。また、平膜の一方の側のみ冷却浴を接触させる方法としては、特に限定されないが、例えば平膜を冷却浴の浴面に浮かせるようにしたり、平膜の一方の側からのみ冷却液を吹きかける方法が挙げられる。

20 さらに多孔質膜に、多孔質膜を支持して多孔質膜に強度を与える多孔質基材を伴わせることも、多孔質膜の破断強度が高くなるため、好ましい実施態様である。多孔質基材の材質としては、有機材料、無機材料等、特に限定はされないが、軽量化しやすい点から、有機繊維が好ましい。さらに好ましくは、セルロース繊維、セルローストリアセテート繊維、
25 ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維などの有機繊維からなる織布や不織布のようなものである。

以上までの製造方法で、透水性を発現する高強伸度特性の多孔質膜を得ることができるが、透水性能が十分でない場合には、該多孔質膜をさらに1.1倍以上5.0倍以下の延伸倍率で延伸することも、多孔質膜

の透水性能が向上するため、好ましい実施態様である。

次に、本発明の三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜の別の製造方法として、球状構造からなる多孔質膜の少なくとも一方の側に、三次元網目状構造を有する層を後から形成する方法を説明する。

- 5 この製造方法においては、まず球状構造からなる多孔質膜を製造する。球状構造からなる多孔質膜の製造方法は、特に限定されないが、前記の方法により好ましく製造することができる。

- 得られた球状構造からなる多孔質膜の少なくとも一方の側に、三次元網目状構造を有する層を形成する。その方法は、特に限定されないが、
10 以下の方法を好ましく用いることができる。すなわち、球状構造からなる多孔質膜の少なくとも一方の側に、樹脂溶液を塗布した後、凝固液に浸漬することで三次元網目状構造を有する層を形成する方法である。

- ここで用いられる樹脂の例としては、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)樹脂、
15 ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレン(AS)樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、変成ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリ
20 エーテルスルホン樹脂およびこれらの混合物や共重合体が挙げられる。これらと混和可能な他の樹脂や多価アルコールや界面活性剤を50重量%以下含んでいても良い。

- これらの中で、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂およびポリフッ化ビニリデン系樹脂から選ばれたものが耐薬品性が高いため、特に好ましい。
25

また、樹脂を溶解する溶媒としては、樹脂の良溶媒が好ましい。良溶媒としては、前記のようなものを用いることができる。該樹脂溶液の樹脂濃度は、通常5～30重量%が好ましく、より好ましくは10～25重量%の範囲である。5重量%未満では、三次元網目構造を有する層の

物理的耐久性が低くなり、30重量%を超えると流体を透過させる際に高い圧力が必要になる。

樹脂溶液を球状構造からなる多孔質膜の少なくとも一方の側に塗布する方法としては、特に限定されないが、多孔質膜を該溶液に浸漬する方法や、多孔質膜の少なくとも一方の側に、該溶液を塗布する方法などが、好ましく用いられる。また、多孔質膜の形状が中空糸膜の場合において、中空糸膜の外表面側に該溶液を塗布する方法としては、中空糸膜を該溶液に浸漬したり、中空糸膜に該溶液を滴下したりする方法などが好ましく用いられ、中空糸膜の内表面側に該溶液を塗布する方法としては、該溶液を中空糸膜内部に注入する方法などが好ましく用いられる。さらに、該溶液の塗布量を制御する方法としては、該溶液の塗布量自体を制御する方法の他に、多孔質膜を該溶液に浸漬したり、多孔質膜に該溶液を塗布した後に、該溶液の一部をかき取ったり、エアナイフを用いて吹き飛ばしたりする方法も好ましく用いられる。

また、ここで凝固液は、樹脂の非溶媒を含むことが好ましい。非溶媒としては、前記のようなものを用いることができる。塗布された樹脂溶液を非溶媒に接触させることで、非溶媒誘起相分離が生じ、三次元網目状構造を有する層が形成される。

表面の平均孔径を前記の範囲に制御する方法は、樹脂の種類によって異なるが、たとえば以下の方法で行うことができる。樹脂溶液に孔径を制御するための添加剤を入れ、三次元網目構造を形成する際に、または、三次元網目構造の形成後に、該添加剤を溶出させることにより、表面の平均孔径を制御することができる。該添加剤としては、有機化合物および無機化合物を挙げることができる。有機化合物としては、樹脂の溶媒および非溶媒誘起相分離を起こす非溶媒の両方に溶解するものが好ましく使用される。例えば、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、デキストランなどの水溶性ポリマー、界面活性剤、グリセリン、糖類などを挙げることができる。無機化合物としては、水溶性化合物が好ましく

用いられる。例えば、塩化カルシウム、塩化リチウム、硫酸バリウムなどを挙げることができる。また、添加剤を用いずに、凝固液における非溶媒の種類、濃度および温度によって相分離速度をコントロールすることによって表面の平均孔径を制御することも可能である。一般的には、
5 相分離速度が速いと表面の平均孔径が小さく、遅いと大きくなる。また、樹脂溶液に非溶媒を添加することも、相分離速度制御に有効である。

さらに本発明の三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜の別の製造方法として、以下に二種類以上の樹脂溶液を口金から同時に吐出し、三次元網目状構造と球状構造との両方を同時に形成する方法
10 を説明する。この製造方法において、例えば三次元網目状構造形成用樹脂溶液と球状構造形成用樹脂溶液を、口金から同時に吐出した後、固化せしめることにより、製造することができる。この方法によると、三次元網目状構造と球状構造を同時に形成することができ、製造工程を簡素なものにすることができ、好ましい。ここで三次元網目状構造形成用樹脂溶液とは、固化せしめることにより、三次元網目状構造を形成可能な樹脂溶液であれば特に限定されないが、例えば、樹脂を溶媒に溶解した溶液であって、凝固浴に接触することで、非溶媒誘起相分離が生じ、三次元網目状構造が形成されるものが挙げられる。また、球状構造形成用樹脂溶液とは、固化せしめることにより、球状構造を形成可能な樹脂溶
15 液であれば特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂等の熱可塑性樹脂を20重量%以上60重量%以下程度の比較的高濃度で、該樹脂の貧溶媒または良溶媒に比較的高温（80～170℃程度）で溶解したものが挙げられる。ここで、熱可塑性樹脂、凝固浴、貧溶媒および良溶媒としては、それぞれ前記のものを好ましく用いることが
20 できる。
25

三次元網目状構造形成用樹脂溶液と球状構造形成用樹脂溶液とを同時に吐出する場合の口金としては、特に限定されないが、多孔質膜の形状を平膜とする場合には、スリットが2枚並んだ二重スリット形状のものが好ましく用いられる。また、多孔質膜の形状を中空糸膜とする場合に

は、三重管式口金が好ましく用いられる。三重管式口金の外側の管と中間の管から三次元網目状構造形成用樹脂溶液と球状構造形成用樹脂溶液を吐出し、中空部形成液体を内側の管から吐出しながら冷却浴中で固化し、中空糸膜とすることができる。このような製造方法で中空糸膜を製造した場合、中空部形成液体の量を、平膜を製造した場合の冷却液体の量よりも少なくすることができ、特に好ましい。三次元網目状構造形成用樹脂溶液を外側の管から、球状構造形成用樹脂溶液を中間の管から吐出することにより、三次元網目状構造を外側に、球状構造を内側に有する中空糸膜を得ることができ、逆に三次元網目状構造形成用樹脂溶液を中間の管から、球状構造形成用樹脂溶液を外側の管から吐出することにより、三次元網目状構造を内側に、球状構造を外側に有する中空糸膜を得ることができる。

上述の多孔質膜は、原液流入口や透過液流出口などを備えたケーシングに收容され多孔質膜モジュールとして使用される。多孔質膜が中空糸膜である場合には、中空糸膜モジュールとして用いられる。

中空糸膜モジュールの一例を第9図に示す。数百～数万本の中空糸膜2が束ねられた中空糸膜束3が筒状ケース1の内部に収納されている。筒状ケース1の両端は、筒状ケース1の内壁面に止着された封止体3A, 3Bにより封止されている。両封止体3A, 3Bの間の筒状ケース内の空間に、濾過室4が形成され、濾過室4内に中空糸膜束3が位置する。

中空糸膜束3は、筒状ケース1内にU字状に配置されてもよいが、本実施形態では筒状ケース1内に直線上に配置されており、各中空糸膜2の中空部が一方もしくは両方の封止体の外側表面に対して開口した状態で、封止体によって固定されている。

封止体3A, 3Bは、流動性を有する樹脂を中空糸膜束を形成している各中空糸膜の間の間隙に注入し、その樹脂が後で固化することによって形成される。固化した樹脂、すなわち封止体3A, 3Bは、中空糸膜3と一体化するとともに筒状ケース1の内壁面とも一体化している（この樹脂による封止体の形成は、ポッティングと呼ばれている）。

ポッティングに際し、最終製品としての中空糸膜 2 の開口側端部に関しては、事前に樹脂を注入するあるいは押し潰すことによりその中空糸膜 2 の端部を封止し、ポッティングの樹脂が内部に浸透することを防ぐ。そして、ポッティング後に、事前に封止した中空部が取り除かれるよう
5 に、ポッティングにより形成された封止体の一部を切断、除去する。

この図において、原液は濾過室に加圧状態で供給される。原液は、濾過室内の各中空糸膜を透過し各中空糸膜の中空部に至る。この間に、原液は濾過され、透過液となる。透過液は、各中空糸膜の開口から流出する。

10 このようにして形成された中空糸膜モジュールは、少なくとも原液側に加圧手段もしくは透過液側に吸引手段を設けて使用する。第 10 図に、中空糸膜モジュールを用いた水の分離装置の一例を示す。原水タンク 1 に貯蔵された原水は、加圧ポンプ 2 によって加圧された後、膜モジュール 3 に供給される。供給される原水の圧力は、必要に応じて圧力計 4
15 により測定される。原水は、膜モジュール 3 により、透過水と濃縮水に分離される。この図の装置では、濃縮水は系外に排出され、透過水は、処理水タンク 5 に蓄えられる。この図の装置では、逆洗水タンク 7 が設けられており、必要に応じて、水を通常とは逆方向に流すことによって、膜モジュール 3 を洗浄する。これらの水の流れは、バルブ 6 a ~ d 等に
20 より制御する。加圧手段として、ポンプの代わりに、水位差による圧力を利用してもよい。また、吸引手段としては、ポンプやサイフォンを利用すればよい。

一方、多孔質膜が平膜である場合には、スパイラル型エレメントやプレートアンドフレーム型エレメントとして用いられる。これらのエレメントも、少なくとも原液側に加圧手段もしくは透過液側に吸引手段を設けて使用する。加圧手段としてはポンプを用いてもよいし、また水位差による圧力を利用してもよい。また、吸引手段としては、ポンプやサイフォンを利用すればよい。

スパイラル型エレメントの一例を第 11 図に示す。スパイラル型エレ

メント 15 は、原水側スパーサ 17 を内包させ袋状に形成した多孔質膜 18 を、透過水スパーサ 19 を介して、センタパイプ 16 の周囲にスパイラル状に巻回し、その一端にブラインシール 20 を設けた構造を有する。そしてスパイラル型エレメント 15 は、ブラインシール 20 側から
5 供給される所定圧力の供給液を透過水スパーサ 19 を介して多孔質膜 18 に導き、多孔質膜 18 を透過した透過液を上記センタパイプ 16 を介して取り出すものとなっている。

この形態のエレメントは、後述の支持板を用いたプレートアンドフレーム型エレメントと比較すると、膜面積を大きくすることができ、透水量を大きくすることができ好ましい。一方で、汚濁にはやや弱くなるので、清澄な原液（たとえば清澄な海水、かん水、河川水等）の処理に適している。

プレートアンドフレーム型エレメントの一例を第 12 図に示す。剛性を有する支持板 27 の両面に、流路材 28 と多孔質膜 29 とをこの順序
15 で配し、周囲を水密に固定してなる。支持板 27 は、両面に凸部と凹部とを有している。多孔質膜 29 は、液体中の不純物を濾過する。流路材 28 は、多孔質膜 29 で濾過された透過液を効率よく支持板 27 に流すためのものである。支持板 27 に流れた透過液は、支持板 27 の凹部を
20 通って外部に取り出される。なお、支持板 27 の片面側だけに流路材 28 と多孔質膜 29 とを配してもよいが、両面に配することで膜面積を増大できる。

上述のように構成されたエレメントにおいては、多孔質膜 29 によって濾過された透過液が、流路材 28、支持板 27 の凹部へと流動し、最終的に透過液取出口 30 からエレメント外部へと排出される。

そして、複数枚の上記エレメントを、互いに略平行に、かつ、多孔質膜の膜面間に空間ができるようにハウジング内に収納して多孔質膜モジュールを構成する。

次に、燃料電池用膜について、図に基づいて説明する。第 13 図は、ダイレクトメタノール型燃料電池の M E A (Membrane Electrode Assem

ly) の模式図である。アノード 32 とカソード 30 の間に電解質膜 (Electrolyte) 31 が挿入されており、アノード側に燃料としてメタノール水溶液を供給することによって起電力が発生する。本発明の多孔質膜は、その細孔内に電解質、例えば高分子電解質を含浸させて、電解質膜 31 として用いることができる。

以下に具体的実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例における多孔質膜の細孔の平均孔径および球状構造の平均直径は、SEM (S-800) (日立製作所製) を用い、多孔質膜の断面を倍率 1,000 倍または 10,000 倍で写真を撮り、10~50 個の任意の細孔の孔径および球状構造の直径を測定し、数平均して求めた。また、多孔質膜の表面の細孔の平均孔径は、上記 SEM を用い、多孔質膜の表面を倍率 1,000 倍または 10,000 倍で写真を撮り、10~50 個の任意の細孔の孔径の直径を測定し、数平均して求めた。

透水性能と阻止性能は、多孔質膜が中空糸膜の場合には、中空糸膜 4 本からなる長さ 200 mm のミニチュアモジュールを作製して測定した。また、多孔質膜が平膜の場合には、膜を直径 50 mm の円形に切り出し、円筒型のろ過ホルダーにセットして測定した。温度 25℃、ろ過差圧 16 kPa の条件下に、逆浸透膜濾過水の外圧全ろ過を 30 分間行った。その透過量 (m^3) を単位時間 (h) および有効膜面積 (m^2) あたりの値に換算し、さらに (50/16) 倍することにより、圧力 50 kPa における値に換算することで透水性能を求めた。また、温度 25℃、ろ過差圧 16 kPa の条件下に、平均粒径 0.843 μm のポリスチレンラテックス粒子を分散させた濾過水の外圧全ろ過を 30 分間行った。原水中および透過水中のラテックス粒子の濃度を波長 240 nm の紫外吸収係数を測定して求め、その濃度比から阻止性能を求めた。波長 240 nm の紫外吸収係数の測定は、分光光度計 (U-3200) (日立製作所製) を用いた。

破断強度および破断伸度は、引張り試験機 (TENSILON/RT

M-100) (東洋ボールドウィン製) を用いて、測定長さ 50 mm の試料を引張り速度 50 mm/分 で引張り試験を試料を変えて 5 回行い、破断強度の平均値と、破断伸度の平均値を求めることで測定した。

実施例 1

- 5 重量平均分子量 41,700 のフッ化ビニリデンホモポリマーを 38 重量%、 γ -ブチロラクトンを 31 重量%、ジエチレングリコールを 31 重量% の割合で混合し、200℃ の温度で溶解した。この樹脂溶液を γ -ブチロラクトンを中空部形成液体として随伴させながら 190℃ の二重環式口金から吐出し、 γ -ブチロラクトン 80 重量% 水溶液からなる
- 10 温度 12℃ の浴中で固化した。得られた中空糸膜は、外径 1.60 mm、内径 0.90 mm であった。中空糸膜断面全体の SEM 写真を第 1 図に、外表面付近断面の SEM 写真を第 2 図に、内表面付近断面の SEM 写真を第 3 図に示す。外表面付近は三次元網目状構造、内表面付近は球状構造となっており、三次元網目状構造と球状構造が共存する構造であった。
- 15 三次元網目状構造の平均孔径は $1.63 \mu\text{m}$ 、球状構造の平均直径は $4.06 \mu\text{m}$ であった。50 kPa、25℃ における透水性能は $0.30 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、 $0.843 \mu\text{m}$ 径粒子の阻止率は 98%、破断強度が 7.8 MPa、破断伸度が 104% であり、表面が緻密で、透水性能、阻止性能、強度、伸度共に優れた中空糸膜であった。

20 実施例 2

- 重量平均分子量 41,700 のフッ化ビニリデンホモポリマーを 38 重量%、 γ -ブチロラクトンを 31 重量%、ジエチレングリコールを 31 重量% の割合で混合し、200℃ の温度で溶解した。この樹脂溶液を γ -ブチロラクトンを中空部形成液体として随伴させながら 180℃ の二
- 25 重環式口金から吐出し、 γ -ブチロラクトン 80 重量% 水溶液からなる温度 17℃ の浴中で固化した。得られた中空糸膜は、外径 1.50 mm、内径 0.92 mm であった。外表面付近は三次元網目状構造、内表面付近は球状構造となっており、三次元網目状構造と球状構造が共存する構造であった。三次元網目状構造の平均孔径は $1.73 \mu\text{m}$ 、球状構造の

平均直径は4.89 μm であった。50 kPa、25℃における透水性能は0.35 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、0.843 μm 径粒子の阻止率は97%、破断強度が8.8 MPa、破断伸度が100%であり、表面が緻密で、透水性能、阻止性能、強度、伸度共に優れた中空糸膜であった。

5 実施例 3

重量平均分子量41.7万のフッ化ビニリデンホモポリマーを38重量%、 γ -ブチロラクトンを41重量%、ジエチレングリコールを21重量%の割合で混合し、200℃の温度で溶解した。この樹脂溶液を γ -ブチロラクトンを中空部形成液体として随伴させながら160℃の二重環式口金から吐出し、 γ -ブチロラクトン80重量%水溶液からなる温度12℃の浴中で固化した。得られた中空糸膜は、外径1.54 mm、内径0.93 mmであった。外表面付近は三次元網目状構造、内表面付近は球状構造となっており、三次元網目状構造と球状構造が共存する構造であった。三次元網目状構造の平均孔径は1.26 μm 、球状構造の平均直径は2.61 μm であった。50 kPa、25℃における透水性能は0.20 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、0.843 μm 径粒子の阻止率は99%、破断強度が5.5 MPa、破断伸度が29%であり、表面が緻密で、透水性能、阻止性能、強度、伸度共に優れた中空糸膜であった。

実施例 4

重量平均分子量41.7万のフッ化ビニリデンホモポリマーを38重量%、 γ -ブチロラクトンを41重量%、ジエチレングリコールを21重量%の割合で混合し、200℃の温度で溶解した。この樹脂溶液を γ -ブチロラクトンを中空部形成液体として随伴させながら150℃の二重環式口金から吐出し、 γ -ブチロラクトン80重量%水溶液からなる温度14℃の浴中で固化した。得られた中空糸膜は、外径1.56 mm、内径0.98 mmであった。外表面付近は三次元網目状構造、内表面付近は球状構造となっており、三次元網目状構造と球状構造が共存する構造であった。三次元網目状構造の平均孔径は1.22 μm 、球状構造の平均直径は3.51 μm であった。50 kPa、25℃における透水性

能は $0.25 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{h r}$ 、 $0.843 \mu\text{m}$ 径粒子の阻止率は 98% 、破断強度が 6.0 MPa 、破断伸度が 23% であり、表面が緻密で、透水性能、強度、伸度共に優れた中空糸膜であった。

実施例 5

- 5 重量平均分子量 41.7 万のフッ化ビニリデンホモポリマーを 38 重量%、 γ -ブチロラク톤を 31 重量%、ジエチレングリコールを 31 重量%の割合で混合し、 200°C の温度で溶解した。この樹脂溶液を 190°C のスリット口金から吐出し、一方の面には温度 12°C の γ -ブチロラク톤を吹きつけ、他方の面には温度 12°C の γ -ブチロラク톤
- 10 80 重量%水溶液を吹きつけ、固化した。得られた平膜は、厚さ 0.175 mm であった。一方の面付近は三次元網目状構造、他方の面付近は球状構造となっており、三次元網目状構造と球状構造が共存する構造であった。三次元網目状構造の平均孔径は $1.60 \mu\text{m}$ 、球状構造の平均直径は $4.10 \mu\text{m}$ であった。 50 kPa 、 25°C における透水性能は
- 15 $0.25 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{h r}$ 、 $0.843 \mu\text{m}$ 径粒子の阻止率は 98% 、破断強度が 7.5 MPa 、破断伸度が 40% であり、表面が緻密で、透水性能、阻止性能、強度、伸度共に優れた平膜であった。

比較例 1

- 重量平均分子量 41.7 万のフッ化ビニリデンホモポリマーとジメチルスルホキシドを、それぞれ 20 重量%と 80 重量%の割合で混合し、
- 20 70°C の温度で溶解した。この樹脂溶液をジメチルスルホキシド 50 重量%水溶液を中空部形成液体として随伴させながら 50°C の二重環式口金から吐出し、ジメチルスルホキシド 50 重量%水溶液からなる温度 50°C の浴中で固化した。得られた中空糸膜は、外径 1.40 mm 、内径
- 25 0.98 mm で、外表面に緻密層、内部にマクロボイドを有する非対称三次元網目構造膜であり、球状構造は見られなかった。 50 kPa 、 25°C における透水性能は $0.08 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{h r}$ と小さく、 $0.843 \mu\text{m}$ 径粒子の阻止率は 99% 、破断強度が 1.0 MPa 、破断伸度が 48% であり、強度が小さかった。

比較例 2

重量平均分子量 41,700 のフッ化ビニリデンホモポリマーと γ -ブチロラクトンを、それぞれ 38 重量%と 62 重量%の割合で混合し、170℃の温度で溶解した。この樹脂溶液を γ -ブチロラクトンを中空部
5 形成液体として随伴させながら 100℃の二重環式口金から吐出し、温度 20℃の γ -ブチロラクトン 80 重量%水溶液からなる冷却浴中で固化した。得られた中空糸膜は、外径 1.01 mm、内径 0.72 mm であった。中空糸膜断面全体の SEM 写真を第 4 図に、外表面付近断面の SEM 写真を第 5 図に、内表面付近断面の SEM 写真を第 6 図に示す。
10 平均直径 2.75 μ m の球状構造のみから成り立つ構造であった。50 kPa、25℃における透水性能は 0.30 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、0.84 μ m 径粒子の阻止率は 80%、破断強度が 5.3 MPa、破断伸度が 48%であり、透水性能、強度、伸度共に優れるが、阻止性能に劣った中空糸膜であった。

15 実施例 6

Nafion (登録商標) 溶液 (Aldrich 社より購入) に触媒担持カーボン (触媒: 白金 29.2 重量%およびルテニウム 15.8 重量%、カーボン: Cabot 社製 Vulcan (登録商標) XC-72) を、白金と Nafion (登録商標) の重量比が 1:1 になるよう
20 に加え、よく攪拌して触媒-ポリマ組成物を調整した。この触媒-ポリマ組成物を、東レ製カーボンペーパー TGP-H-060 の片面に塗布して、白金担持量 3 mg/cm^2 の電極触媒層付き電極基材を作成した。

一方、実施例 5 で得られた平膜に、Nafion (登録商標) 溶液 (Aldrich 社より購入) を含浸、乾燥させ、イオン交換膜を作成した。
25 作成したイオン交換膜を電解質膜として用い、その両面に 2 枚の上記電極触媒層付き電極基材を、それぞれカソードおよびアノードとして積層した。積層は、電極基材の電極触媒層側がイオン交換膜側になるように行い、130℃、5 MPa の条件でホットプレスすることにより、膜-電極接合体を作成した。

得られた膜－電極接合体を燃料電池セルに組み込み、64重量%のメタノール水溶液をアノード側に、空気をカソード側に供給した。最高出力は 0.5 mW/cm^2 であり、優れた高出力特性を示した。これは、イオン交換膜のメタノールによる膨潤が抑えられ、アノード側からカソード側へのイオン交換膜を通じたメタノールの漏洩いわゆるクロスオーバーが抑えられたためであると考えられる。

比較例 3

Du Pont 社製イオン交換膜 Nafion (登録商標) 117 (厚さ 0.175 mm) の両面から、実施例 6 と同一条件で作成した電極触媒層付き電極基材を、電極触媒層側がイオン交換膜側になるように挟み、実施例 6 と同一条件でホットプレスし、膜－電極接合体とした。

得られた膜－電極接合体を実施例 6 と同一条件で評価したところ、最高出力は 0.1 mW/cm^2 と低いものであった。これは、イオン交換膜 Nafion (登録商標) 117 がメタノールによって膨潤し、メタノールのクロスオーバーが生じたためであると考えられる。

実施例 7～18 および比較例 4～15

以下に示す製造方法により中空糸膜を作成した。まず、表 1 に示す条件で、比較例 4～15 の中空糸膜を得た。フッ化ビニリデンホモポリマーと溶媒とを混合、溶解し、中空部形成液体を随伴させながら二重環式口金から吐出し、冷却浴中で固化した。いずれの中空糸膜も球状構造のみを有する構造であった。

次いで、この比較例 4～15 それぞれの中空糸膜の表面に、重量平均分子量 28.4 万のフッ化ビニリデンホモポリマーを 13 重量%、重量平均分子量 2 万のポリエチレングリコールを 5 重量%、ジメチルホルムアミドを 79 重量%および水を 3 重量%の割合で混合、溶解した溶液を均一に塗布した。その中空糸膜をすぐに水 95 重量%、ジメチルホルムアミド 5 重量%の混合溶媒に浸漬し、溶液を凝固させた。これらを実施例 7～18 とする。いずれの中空糸膜も内側に球状構造を、外側に三次元網目状構造を有する構造であり、三次元網目状構造の厚さは $20 \mu\text{m}$

であった。実施例 7 ～ 18、比較例 4 ～ 15 の中空糸膜の諸特性の一覧を、表 2 に示す。いずれの実施例も比較例に対して高阻止性能を有していた。

表 1

	PVDF 重量平均 分子量	溶媒	ポリマー :溶媒 混合比	溶解 温度 (°C)	中空部形成液体 組成	口金 温度 (°C)	冷却浴組成	冷却浴 温度 (°C)
比較例4	284,000	シクロヘキサノン	55:45	160	シクロヘキサノン 100%	125	シクロヘキサノン 90%水溶液	30
比較例5	358,000	シクロヘキサノン	50:50	160	シクロヘキサノン 100%	120	シクロヘキサノン 85%水溶液	25
比較例6	417,000	シクロヘキサノン	40:60	160	シクロヘキサノン 100%	130	シクロヘキサノン 80%水溶液	20
比較例7	417,000	シクロヘキサノン	20:80	140	シクロヘキサノン 95%水溶液	95	シクロヘキサノン 80%水溶液	10
比較例8	572,000	シクロヘキサノン	35:65	170	シクロヘキサノン 100%	155	シクロヘキサノン 80%水溶液	15
比較例9	417,000	γ-ブチロラクトン	40:60	170	γ-ブチロラクトン 100%	100	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	27
比較例10	417,000	γ-ブチロラクトン	45:55	170	γ-ブチロラクトン 100%	120	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	27
比較例11	417,000	γ-ブチロラクトン	38:62	170	γ-ブチロラクトン 100%	95	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	28
比較例12	417,000	γ-ブチロラクトン	43:57	170	γ-ブチロラクトン 100%	110	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	28
比較例13	417,000	γ-ブチロラクトン	50:50	170	γ-ブチロラクトン 100%	140	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	27
比較例14	417,000	γ-ブチロラクトン	38:62	170	γ-ブチロラクトン 100%	100	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	27
比較例15	358,000	γ-ブチロラクトン	50:50	170	γ-ブチロラクトン 100%	113	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	27

表 2

	元となる 中空糸膜	外径 (mm)	内径 (mm)	外表面細孔 径 (μm)	透水性能 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 50\text{kPa}$)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	阻止性能 (%)
実施例7	比較例4	1.74	0.99	0.04	0.20	3.29	75	99
実施例8	比較例5	1.67	1.00	0.03	0.27	5.03	68	99
実施例9	比較例6	1.56	0.88	0.10	0.35	6.70	59	97
実施例10	比較例7	1.48	0.92	0.19	0.39	3.90	63	95
実施例11	比較例8	1.55	0.89	0.18	0.20	5.66	58	95
実施例12	比較例9	1.32	0.78	0.09	0.15	4.40	60	97
実施例13	比較例10	1.26	0.74	0.09	0.20	5.76	59	97
実施例14	比較例11	1.37	0.99	0.05	0.40	7.10	243	99
実施例15	比較例12	1.53	1.15	0.17	2.39	4.66	70	96
実施例16	比較例13	1.90	1.14	0.10	0.41	3.35	80	97
実施例17	比較例14	1.44	0.85	0.04	0.26	7.02	63	99
実施例18	比較例15	1.38	0.93	0.06	0.31	10.69	75	98
比較例4	—	1.70	0.99	0.78	0.35	3.53	75	86
比較例5	—	1.63	1.00	0.69	0.455	5.43	68	87
比較例6	—	1.52	0.88	2.20	0.605	7.23	59	76
比較例7	—	1.44	0.92	5.00	0.675	4.27	63	50
比較例8	—	1.51	0.89	4.60	0.34	6.13	58	53
比較例9	—	1.28	0.78	1.80	0.24	4.85	60	79
比較例10	—	1.22	0.74	1.70	0.34	6.37	59	80
比較例11	—	1.33	0.99	0.95	0.68	8.07	243	84
比較例12	—	1.49	1.15	4.30	4.11	5.29	70	56
比較例13	—	1.86	1.14	2.10	0.70	3.58	80	77
比較例14	—	1.40	0.85	0.80	0.445	7.67	63	85
比較例15	—	1.34	0.93	1.10	0.535	11.94	75	83

実施例 19 ～ 30 および比較例 16 ～ 27

- 5 以下に示す製造方法により中空糸膜を作成した。まず、表 3 に示す条件で、比較例 16 ～ 27 の中空糸膜を作成した。フッ化ビニリデンホモポリマーと溶媒とを混合、溶解し、中空部形成液体を随伴させながら二重環式口金から吐出し、冷却浴中で固化した。その後、延伸浴中で延伸した。比較例 23 の方法により製造した中空糸膜の外表面付近断面 SEM 写真を代表例として第 7 図に示すが、比較例 16 ～ 27 いずれの中空糸膜も球状構造のみを有する構造であった。この比較例 16 ～ 27 それ
- 10

5 ぞれの中空糸膜の表面に、重量平均分子量28,4万のフッ化ビニリデンホモポリマー13重量%、重量平均分子量2万のポリエチレングリコール5重量%、ジメチルホルムアミド79重量%および水3重量%を混合溶解した溶液を均一に塗布した。その中空糸膜をすぐに水95重量%
10 とジメチルホルムアミド5重量%との混合溶媒に浸漬し、溶液を凝固させた。これらを実施例19～30とする。実施例26の方法により製造した中空糸膜の外表面付近断面SEM写真を代表例として第8図に示すが、実施例19～30いずれの中空糸膜も内側に球状構造を、外側に三次元網目状構造を有する構造であり、三次元網目状構造の厚さは20 μ mであった。実施例19～30、比較例16～27の中空糸膜の諸特性の一覧を、表4に示す。いずれの実施例も比較例に対して高阻止性能を有していた。

表 3

	PVDF 重量平均 分子量	溶媒	ポリマー :溶媒 混合比	溶解 温度 (°C)	中空部形成液 体組成	口金 温度 (°C)	冷却浴組成	冷却浴 温度 (°C)	延伸浴	延伸浴 温度 (°C)	延伸 倍率
比較例16	284,000	シクロヘキサノン	55:45	160	シクロヘキサノン100%	125	シクロヘキサノン 90%水溶液	30	水	88	2.0
比較例17	358,000	シクロヘキサノン	50:50	160	シクロヘキサノン100%	120	シクロヘキサノン 85%水溶液	25	ポリエチレング リコール(重量 平均分子量400)	110	2.5
比較例18	417,000	シクロヘキサノン	40:60	160	シクロヘキサノン100%	130	シクロヘキサノン 80%水溶液	20	水	85	3.0
比較例19	417,000	シクロヘキサノン	20:80	140	シクロヘキサノン95%水溶液	95	シクロヘキサノン 80%水溶液	10	水	85	3.5
比較例20	572,000	シクロヘキサノン	35:65	170	シクロヘキサノン100%	155	シクロヘキサノン 80%水溶液	15	水	85	4.0
比較例21	417,000	γ-ブチロラクトン	40:60	170	γ-ブチロラクトン100%	100	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	27	水	80	2.2
比較例22	417,000	γ-ブチロラクトン	45:55	170	γ-ブチロラクトン100%	120	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	27	水	80	1.6
比較例23	417,000	γ-ブチロラクトン	38:62	170	γ-ブチロラクトン100%	95	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	28	水	81	1.7
比較例24	417,000	γ-ブチロラクトン	43:57	170	γ-ブチロラクトン100%	110	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	28	水	80	1.5
比較例25	417,000	γ-ブチロラクトン	50:50	170	γ-ブチロラクトン100%	140	γ-ブチロラクトン 80%水溶液	27	水	87	1.9
比較例26	417,000	イソホロン	40:60	155	イソホロン100%	100	イソホロン 80%水溶液	27	水	85	3.0
比較例27	417,000	ジメチルスルホキシド	30:70	95	ジメチルスルホキシド90%水溶液	95	ジメチルスルホキシド90%水溶液	27	水	80	1.5

表 4

	元となる 中空糸膜	外径 (mm)	内径 (mm)	外表面 孔短径 (μm)	外表面 孔長径 (μm)	外表面 細孔径 (μm)	透水性能 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 50\text{kPa}$)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	阻止性能 (%)
実施例19	比較例16	1.59	0.95	—	—	0.04	0.55	6.76	55	99
実施例20	比較例17	1.44	0.9	—	—	0.03	0.73	12.35	50	99
実施例21	比較例18	1.34	0.75	—	—	0.12	1.05	17.42	48	97
実施例22	比較例19	1.24	0.7	—	—	0.18	1.40	7.27	50	95
実施例23	比較例20	1.39	0.8	—	—	0.19	0.61	13.34	45	95
実施例24	比較例21	1.11	0.64	—	—	0.04	0.50	7.89	46	99
実施例25	比較例22	1.20	0.68	—	—	0.03	0.99	8.81	41	99
実施例26	比較例23	1.56	0.95	—	—	0.04	1.27	12.79	189	99
実施例27	比較例24	1.47	1.07	—	—	0.12	2.91	6.39	46	97
実施例28	比較例25	1.53	0.93	—	—	0.11	0.79	6.94	56	97
実施例29	比較例26	1.44	0.9	—	—	0.17	0.82	9.98	54	96
実施例30	比較例27	1.99	1.55	—	—	0.05	1.19	4.25	32	99
比較例16	—	1.55	0.95	0.96	3.2	1.75	0.95	7.33	55	79
比較例17	—	1.4	0.9	0.65	2.4	1.25	1.25	13.57	50	82
比較例18	—	1.3	0.75	1.95	9.8	4.37	1.80	19.05	48	55
比較例19	—	1.2	0.7	3.20	18.3	7.65	2.40	8.02	50	25
比較例20	—	1.35	0.8	2.80	26.4	8.60	1.05	14.57	45	20
比較例21	—	1.07	0.64	1.10	3.0	1.82	0.85	8.83	46	79
比較例22	—	1.16	0.68	0.50	5.0	1.58	1.70	9.75	41	81
比較例23	—	1.52	0.95	1.30	4.2	2.34	2.18	14.68	189	75
比較例24	—	1.43	1.07	3.00	6.2	4.31	5.00	7.21	46	56
比較例25	—	1.49	0.93	2.50	6.0	3.87	1.35	7.56	56	62
比較例26	—	1.4	0.9	3.30	15.1	7.06	1.40	10.97	54	30
比較例27	—	1.95	1.55	1.00	4.1	2.02	2.05	4.73	32	78

5 実施例 3 1 ~ 4 2

比較例 1 6 ~ 2 7 それぞれの中空糸膜の表面に、重量平均分子量 4 0 万のポリアクリロニトリルポリマー 8 重量%、ジメチルスルホキシド 9 2 重量%からなる溶液を均一に塗布した。その中空糸膜をすぐに水 9 0 重量%とジメチルスルホキシド 1 0 重量%との混合溶媒に浸漬し、溶液を凝固させた。これらを実施例 3 1 ~ 4 2 とする。実施例 3 1 ~ 4 2 いずれの中空糸膜も内側に球状構造を、外側に三次元網目状構造を有する構造であり、三次元網目状構造の厚さは 2 0 ~ 3 0 μm であった。実施

例 3 1 ~ 4 2 の中空糸膜の諸特性の一覧を、表 5 に示す。いずれの実施例も比較例に対して高阻止性能を有していた。

表 5

	元となる 中空糸膜	外径 (mm)	内径 (mm)	外表面 孔短径 (μm)	外表面 孔長径 (μm)	外表面 細孔径 (μm)	透水性能 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 50\text{kPa}$)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	阻止性能 (%)
実施例 31	比較例 16	1.60	0.95	—	—	0.01	0.17	6.85	54	99
実施例 32	比較例 17	1.44	0.9	—	—	0.02	0.19	12.40	53	99
実施例 33	比較例 18	1.35	0.75	—	—	0.02	0.25	17.02	52	99
実施例 34	比較例 19	1.25	0.7	—	—	0.01	0.30	6.99	53	99
実施例 35	比較例 20	1.39	0.8	—	—	0.01	0.18	13.02	41	99
実施例 36	比較例 21	1.12	0.64	—	—	0.02	0.12	7.97	42	99
実施例 37	比較例 22	1.20	0.68	—	—	0.01	0.16	8.21	44	99
実施例 38	比較例 23	1.57	0.95	—	—	0.01	0.29	12.23	179	99
実施例 39	比較例 24	1.48	1.07	—	—	0.02	0.34	6.50	50	99
実施例 40	比較例 25	1.53	0.93	—	—	0.01	0.18	6.58	54	99
実施例 41	比較例 26	1.45	0.9	—	—	0.02	0.20	9.56	59	99
実施例 42	比較例 27	1.99	1.55	—	—	0.02	0.27	4.32	33	99

5

実施例 4 3 ~ 5 4

比較例 1 6 ~ 2 7 それぞれの中空糸膜の表面に、重量平均分子量 4 . 7 万のポリスルホン 2 重量%、重量平均分子量 5 . 9 万のポリスルホン 6 重量%、重量平均分子量 1 2 0 万ポリビニルピロリドン 3 重量%をジメチルアセトアミド 8 8 重量%部、水 1 重量%からなる溶液を塗布した。その中空糸膜をすぐにジメチルスルオキシド 1 0 重量%、ジメチルアセトアミド 3 0 重量%、水 6 0 重量%からなる 4 0 °C の凝固浴に浸漬し、溶液を凝固させた。これらを実施例 4 3 ~ 5 4 とする。実施例 4 3 ~ 5 4 いずれの中空糸膜も内側に球状構造を、外側に三次元網目状構造を有する構造であり、三次元網目状構造の厚さは 3 0 μm 程度であった。実施例 4 3 ~ 5 4 の中空糸膜の諸特性の一覧を、表 6 に示す。いずれの実施例も比較例に対して高阻止性能を有していた。

表 6

	元となる 中空糸膜	外径 (mm)	内径 (mm)	外表面 孔短径 (μm)	外表面 孔長径 (μm)	外表面 細孔径 (μm)	透水性能 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 50\text{kPa}$)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	阻止性能 (%)
実施例43	比較例16	1.60	0.95	—	—	0.02	0.20	6.23	56	99
実施例44	比較例17	1.44	0.9	—	—	0.03	0.21	12.59	60	99
実施例45	比較例18	1.35	0.75	—	—	0.02	0.29	17.33	53	99
実施例46	比較例19	1.25	0.7	—	—	0.03	0.36	6.68	70	99
実施例47	比較例20	1.39	0.8	—	—	0.02	0.32	13.24	45	99
実施例48	比較例21	1.12	0.64	—	—	0.03	0.25	8.23	46	99
実施例49	比較例22	1.20	0.68	—	—	0.01	0.26	8.50	42	99
実施例50	比較例23	1.57	0.95	—	—	0.02	0.33	12.10	180	99
実施例51	比較例24	1.48	1.07	—	—	0.02	0.40	6.74	63	99
実施例52	比較例25	1.53	0.93	—	—	0.01	0.20	6.56	55	99
実施例53	比較例26	1.45	0.9	—	—	0.03	0.36	9.30	73	99
実施例54	比較例27	1.99	1.55	—	—	0.02	0.40	4.11	41	99

実施例 5 5

- 5 重量平均分子量 35,800 のフッ化ビニリデンホモポリマーおよび四フッ化エチレンとフッ化ビニリデンの共重合体（アトフィナ・ジャパン株式会社、Kynar（登録商標）7201、重量比 = 3 : 7）およびシクロヘキサノンを、それぞれ 30 重量%、10 重量%、60 重量%の割合で混合し、165℃の温度で溶解した。このポリマー溶液を、100%シクロヘキサノンを中空部形成液体として随伴させながら145℃の二重環式口金から吐出し、温度30℃のシクロヘキサノン90重量%水溶液からなる冷却浴中で固化した後、80℃水中で3.0倍に延伸して中空糸膜を得た。この中空糸膜の表面に、重量平均分子量28,400のフッ化ビニリデンホモポリマー13重量%、重量平均分子量2万のポリエチレングリコール5重量%、ジメチルホルムアミド79重量%および水3重量%を混合溶解した溶液を均一に塗布し、その中空糸膜をすぐに水95重量%とジメチルホルムアミド5重量%との混合溶媒に浸漬した。内側に球状構造を、外側に三次元網目状構造を有する構造であり、三次元網目状構造の厚さは20 μm であった。得られた中空糸膜は、外径1.44mm、内径0.90mmで、外表面に平均孔径0.11 μm

の細孔を有していた。透水性能は $0.44 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{r}$ (差圧 50 kPa 、 25°C の条件) で、阻止率は 97% 、破断強度が 15.61 MPa 、破断伸度が 55% であり、透水性能、阻止性能、強度、伸度共に優れた中空糸膜であった。

5 比較例 28

重量平均分子量 35.8 万のフッ化ビニリデンホモポリマーおよび四フッ化エチレンとフッ化ビニリデンの共重合体 (アトフィナ・ジャパン株式会社、Kynar (登録商標) 7201、重量比 = $3:7$) およびシクロヘキサノンを、それぞれ 30 重量%、 10 重量%、 60 重量%の割合で混合し、 165°C の温度で溶解した。このポリマー溶液を、 100% シクロヘキサノンを中空部形成液体として随伴させながら 145°C の二重環式口金から吐出し、温度 30°C のシクロヘキサノン 90 重量%水溶液からなる冷却浴中で固化した後、 80°C 水中で 3.0 倍に延伸して中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は、球状構造のみを有する構造であった。得られた中空糸膜は、外径 1.40 mm 、内径 0.90 mm で、外表面に短径 $1.8 \mu\text{m}$ 、長径 $5.6 \mu\text{m}$ 、平均等価円直径が $3.2 \mu\text{m}$ の細孔を有していた。透水性能は $0.75 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{r}$ (差圧 50 kPa 、 25°C の条件) で、阻止率は 70% 、破断強度が 17.15 MPa 、破断伸度が 55% であり、阻止性能に劣った中空糸膜であった。

20 実施例 56

重量平均分子量 41.7 万のフッ化ビニリデンホモポリマーおよび重量平均分子量 28 万のメタクリル酸メチルホモポリマーおよび γ -ブチロラクトンを、それぞれ 30 重量%、 10 重量%、 60 重量%の割合で混合し、 170°C の温度で溶解した。このポリマー溶液を、 100% γ -ブチロラクトンを中空部形成液体として随伴させながら 110°C の二重環式口金から吐出し、温度 28°C の γ -ブチロラクトン 80 重量%水溶液からなる冷却浴中で固化した後、 80°C 水中で 1.5 倍に延伸して中空糸膜を得た。この中空糸膜の表面に、重量平均分子量 28.4 万のフッ化ビニリデンホモポリマー 13 重量%、重量平均分子量 2 万のポリ

エチレングリコール 5 重量%、ジメチルホルムアミド 79 重量%および水 3 重量%を混合溶解した溶液を均一に塗布し、その中空糸膜をすぐに水 95 重量%とジメチルホルムアミド 5 重量%との混合溶媒に浸漬した。内側に球状構造を、外側に三次元網目状構造を有する構造であり、三次元網目状構造の厚さは $20\ \mu\text{m}$ であった。得られた中空糸膜は、外径 1.59 mm、内径 0.95 mm で、外表面に平均孔径 $0.04\ \mu\text{m}$ の細孔を有していた。透水性能は $0.55\ \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h r}$ (差圧 50 kPa、25℃の条件) で、阻止率は 99%、破断強度が 6.76 MPa、破断伸度が 55% であり、透水性能、阻止性能、強度、伸度共に優れた中空糸膜であった。

比較例 29

重量平均分子量 41.7 万のフッ化ビニリデンホモポリマーおよび重量平均分子量 28 万のメタクリル酸メチルホモポリマーおよび γ -ブチロラク톤を、それぞれ 30 重量%、10 重量%、60 重量%の割合で混合し、170℃の温度で溶解した。このポリマー溶液を、100% γ -ブチロラク톤を中空部形成液体として随伴させながら 110℃の二重環式口金から吐出し、温度 28℃の γ -ブチロラク톤 80 重量%水溶液からなる冷却浴中で固化した後、80℃水中で 1.5 倍に延伸して中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は球状構造のみを有する構造であった。得られた中空糸膜は、外径 1.55 mm、内径 0.95 mm で、外表面に短径 $0.96\ \mu\text{m}$ 、長径 $3.2\ \mu\text{m}$ 、平均等価円直径が $1.75\ \mu\text{m}$ の細孔を有していた。透水性能は $0.95\ \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h r}$ (差圧 50 kPa、25℃の条件) で、阻止率は 79%、破断強度が 7.33 MPa、破断伸度が 55% であり、阻止性能に劣った中空糸膜であった。

実施例 57～60 および比較例 30～32

以下に示す製造方法により中空糸膜を作成した。まず、表 7 に示す条件で、比較例 30～32 の中空糸膜を得た。重量平均分子量 41.7 万のフッ化ビニリデンホモポリマーと溶媒とを混合、溶解し、中空部形成液体を随伴させながら二重環式口金から吐出し、冷却浴中で固化した。

いずれの中空糸膜も球状構造のみを有する構造であった。

次いで、この比較例 30～32 それぞれの中空糸膜の表面に、重量平均分子量 28.4 万のフッ化ビニリデンホモポリマーを 13 重量%、重量平均分子量 2 万のポリエチレングリコールを 5 重量%、ジメチルホルムアミドを 79 重量%および水を 3 重量%の割合で混合、溶解した溶液を均一に塗布した。その中空糸膜をすぐに水 95 重量%、ジメチルホルムアミド 5 重量%の混合溶媒に浸漬し、溶液を凝固させた。これらを実施例 57～59 とする。

また、比較例 32 の中空糸膜の表面に、重量平均分子量 28.4 万のフッ化ビニリデンホモポリマー 9 重量%、重量平均分子量 2 万のポリエチレングリコール 3.46 重量%、ジメチルホルムアミド 81.44 重量%および水 2.1 重量%を混合溶解した溶液を均一に塗布し、その中空糸膜をすぐに水 95 重量%とジメチルホルムアミド 5 重量%との混合溶媒に浸漬した。これを実施例 60 とした。

いずれの中空糸膜も内側に球状構造を、外側に三次元網目状構造を有する構造であり、三次元網目状構造の厚さは 20 μm であった。実施例 57～40、比較例 30～32 の中空糸膜の諸特性の一覧を、表 8 に示す。いずれの実施例も比較例に対して高阻止性能を有していた。

表 7

	溶媒	ポリマー :溶媒 混合比	溶解 温度 (°C)	中空部形成液体 組成	口金 温度 (°C)	冷却浴組成	冷却浴 温度 (°C)	延伸 倍率 (倍)
比較例30	イソホロン	40:60	155	イソホロン 100重量%	100	イソホロン 80重量%水溶液	30	3.0
比較例31	ジメチルスルホキシド	30:70	95	ジメチルスルホキシド 90重量%水溶液	95	ジメチルスルホキシド 90重量%水溶液	8	1.5
比較例32	γ -ブチロラクトン	38:62	170	γ -ブチロラクトン 100重量%	95	γ -ブチロラクトン 80重量%水溶液	28	1.5

表 8

	元となる 中空糸膜	外径 (mm)	内径 (mm)	外表面細孔 径(μm)	透水性能 ($\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot 50\text{kPa}$)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	阻止性能 (%)
実施例57	比較例30	1.44	0.90	0.17	0.82	9.98	54	96
実施例58	比較例31	1.99	1.55	0.05	1.19	4.25	32	99
実施例59	比較例32	1.53	0.85	0.05	0.60	12.79	189	99
実施例60	比較例32	1.45	0.88	0.03	0.34	12.79	189	99
比較例30	—	1.40	0.90	7.1	1.40	10.97	54	30
比較例31	—	1.95	1.55	2.0	2.05	4.73	32	78
比較例32	—	1.45	0.85	2.3	1.85	15.00	189	75

実施例 6 1 ~ 6 3

- 5 表面に塗布する溶液の溶媒を、ジメチルホルムアミドの代わりに表 9 に示す溶媒を用いる以外は実施例 2 6 と同様にして中空糸膜を得た。これらを実施例 6 1 ~ 6 3 とする。いずれも内側に球状構造を、外側に三次元網目状構造を有する構造であり、三次元網目状構造の厚さは $20\mu\text{m}$ であった。実施例 6 1 ~ 6 3 の諸特性の一覧を、表 9 に示す。いずれ
- 10 の実施例も、透水性能、阻止性能、強度、伸度共に優れた中空糸膜であった。

表 9

	溶媒	外径 (mm)	内径 (mm)	外表面 細孔径 (μm)	透水性能 ($\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot 50\text{kPa}$)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	阻止性能 (%)
実施例61	ジメチルアセトアミド	1.56	0.95	0.05	1.59	12.79	189	98
実施例62	N-メチル-2-ピロリドン	1.56	0.95	0.06	1.91	12.79	189	97
実施例63	ジメチルスルホキシド	1.56	0.95	0.07	2.22	12.79	189	96

実施例 6 4

重量平均分子量 41,700 のフッ化ビニリデンホモポリマーとγ-ブチロラクトンを、それぞれ 38 重量%と 62 重量%の割合で混合し、 150°C の温度で溶解した。このポリマー溶液を A とする。A とは別に、

重量平均分子量 28,400 のフッ化ビニリデンホモポリマー 13 重量%と、重量平均分子量 2 万のポリエチレングリコール 5 重量%とを、ジメチルホルムアミド 82 重量%の溶媒に混合し、150℃の温度で溶解した。このポリマー溶液を B とする。A と B を 110℃の二重スリット口金から吐出し、A 液側には 6℃の γ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液を、B 液側には 20℃の水を吹きつけ、固化した。得られた平膜は、厚さ 0.175 mm であった。得られた平膜の B 液側に相当する一方の面付近は三次元網目状構造、A 液側に相当する一方の面付近は球状構造となっており、三次元網目状構造と球状構造が共存する構造であった。三次元網目状構造の平均孔径は 1.60 μm 、球状構造の平均直径は 4.10 μm であり、B 液側に相当する一方の面側の表面に、平均孔径 0.06 μm の細孔を有していた。50 kPa、25℃における透水性能は 0.25 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{r}$ 、0.843 μm 径粒子の阻止率は 98%、破断強度が 7.5 MPa、破断伸度が 40%であり、表面が緻密で、透水性能、阻止性能、強度、伸度共に優れた平膜であった。

実施例 65

実施例 64 と同じポリマ溶液 A、B を用い、B を 110℃の三重管式口金の外側の管から、A を中間の管から、 γ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液を中空部形成液体として内側の管から随伴させながら吐出し、6℃の水中で固化した。得られた中空糸膜は、外径 1.56 mm、内径 0.95 mm であった。外表面付近は三次元網目状構造、内表面付近は球状構造となっており、三次元網目状構造と球状構造が共存する構造であった。三次元網目状構造の平均孔径は 1.60 μm 、球状構造の平均直径は 4.10 μm であり、外表面に、平均孔径 0.04 μm の細孔を有していた。50 kPa、25℃における透水性能は 1.27 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{r}$ 、0.843 μm 径粒子の阻止率は 99%、破断強度が 12.79 MPa、破断伸度が 189%であり、表面が緻密で、透水性能、阻止性能、強度、伸度共に優れた中空糸膜であった。

産業上の利用可能性

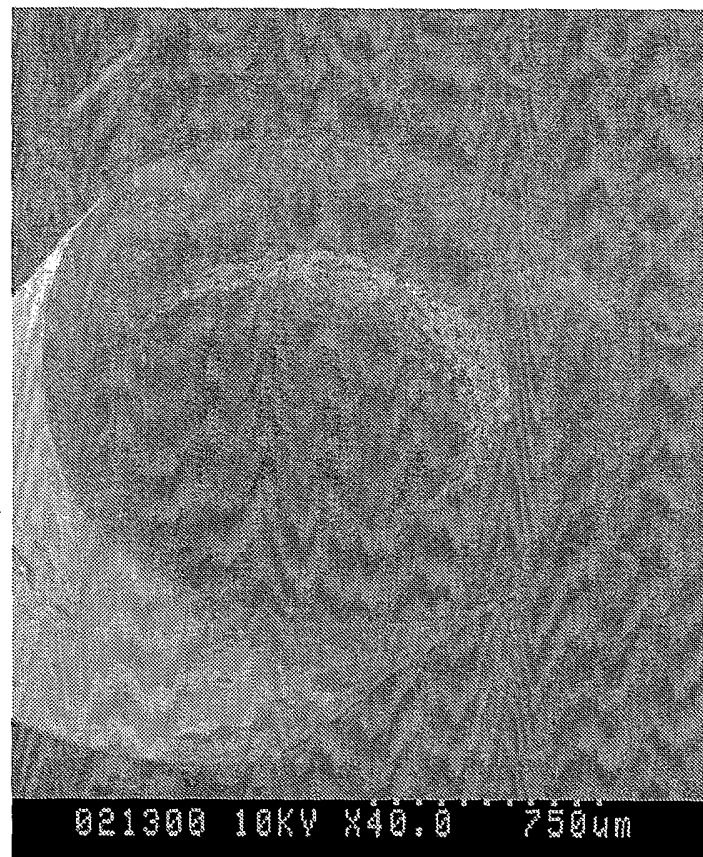
本発明の多孔質膜は、高強度、高透水性能および高阻止性能を有する。
また、本発明の多孔質膜の製造方法によれば、耐薬品性が高い熱可塑性樹脂を用いて、少ない工程および低いコストで、高強度、高透水性能および高阻止性能を有する多孔質膜を得ることができる。本発明の多孔質膜は、水処理、電池用セパレーター、荷電膜、燃料電池、血液浄化用膜等の用途に好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

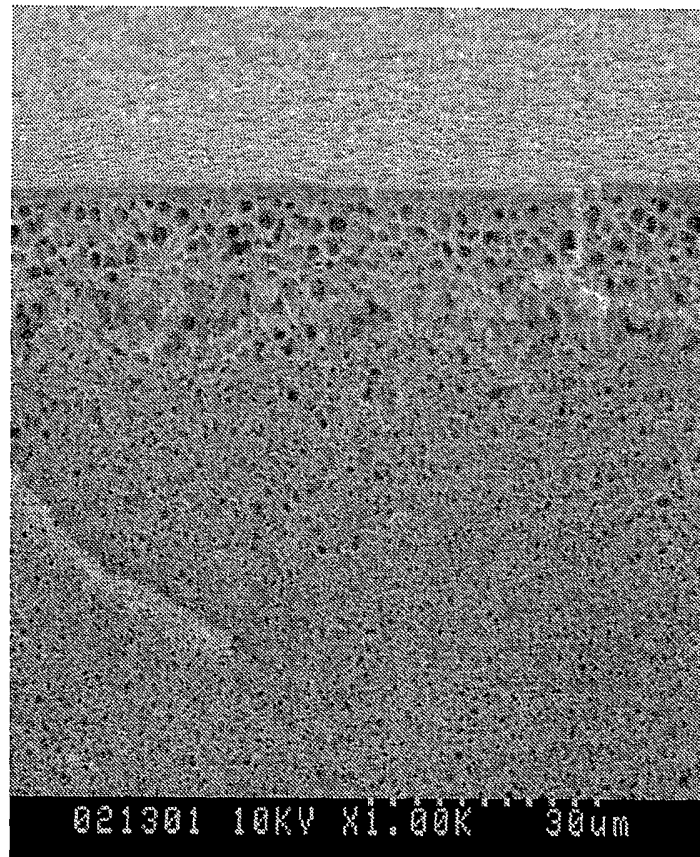
1. 三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜。
2. 三次元網目状構造の平均孔径が 5 nm 以上 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 以下である
- 5 請求の範囲第1項記載の多孔質膜。
3. 球状構造の平均直径が $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第1項記載の多孔質膜。
4. 三次元網目状構造の層と、球状構造の層が積層された構造を有する請求の範囲第1項記載の多孔質膜。
- 10 5. 膜の一方の側が三次元網目状構造に、他方の側が球状構造に構成された請求の範囲第4項記載の多孔質膜。
6. 膜の少なくとも一方の側の表面の平均孔径が $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第1項記載の多孔質膜。
7. 熱可塑性樹脂からなる請求の範囲第1項記載の多孔質膜。
- 15 8. 球状構造が熱可塑性樹脂からなる請求の範囲第1項記載の多孔質膜。
9. 熱可塑性樹脂がポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂およびポリフッ化ビニリデン系樹脂から選ばれた樹脂である請求の範囲第7項または第8項記載の多孔質膜。
- 20 10. 50 kPa 、 25°C における透水性能が $0.1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 以上 $10 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 以下、 $0.843 \text{ }\mu\text{m}$ 径粒子の阻止率が 90% 以上、破断強度が 2 MPa 以上、かつ、破断伸度が 15% 以上である請求の範囲第1項記載の多孔質膜。
11. 請求の範囲第1項記載の多孔質膜を用いた多孔質膜モジュール。
- 25 12. 請求の範囲第11項に記載の多孔質膜モジュールの原水側に加圧手段または透過水側に吸引手段を具備する水の分離装置。
13. 請求の範囲第12項に記載の分離装置を用いて原水から透過水を得る透過水の製造方法。

- 1 4. 請求の範囲第 1 項に記載の多孔質膜を用いた電池用セパレータ。
- 1 5. 請求の範囲第 1 項に記載の多孔質膜を用いた荷電膜。
- 1 6. 請求の範囲第 1 項に記載の多孔質膜を用いた燃料電池。
- 5 1 7. 請求の範囲第 1 項に記載の多孔質膜を用いた血液浄化用膜。
- 1 8. 熱可塑性樹脂を溶媒に溶解し、該樹脂溶液を口金から冷却液体中に吐出することにより固化せしめて多孔質膜を製造するにあたって、該膜の片面と他方の面とで冷却液体の組成を変える、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜の製造方法。
- 10 1 9. 熱可塑性樹脂を溶媒に溶解し、該樹脂溶液および中空部形成用液体を二重管式口金から冷却液体中に吐出することにより固化せしめて多孔質膜を製造するにあたって、冷却液体と中空部形成用液体の組成を変える、請求の範囲第 1 8 項記載の多孔質膜の製造方法。
- 15 2 0. 球状構造からなる多孔質膜の少なくとも一方の側に、三次元網目状構造を形成する、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜の製造方法。
- 2 1. 球状構造からなる多孔質膜の少なくとも一方の側に、樹脂溶液を塗布した後、凝固液に浸漬することで三次元網目状構造を形成する、請求の範囲第 2 0 項記載の多孔質膜の製造方法。
- 20 2 2. 三次元網目状構造形成用樹脂溶液と球状構造形成用樹脂溶液とを、口金から同時に吐出した後、固化せしめる、三次元網目状構造と球状構造との両方を有する多孔質膜の製造方法。
- 2 3. 三次元網目状構造形成用樹脂溶液、球状構造形成用樹脂溶液および中空部形成用液体を、三重管式口金から同時に吐出した後、固化
- 25 せしめる、請求の範囲第 2 2 項記載の多孔質膜の製造方法。

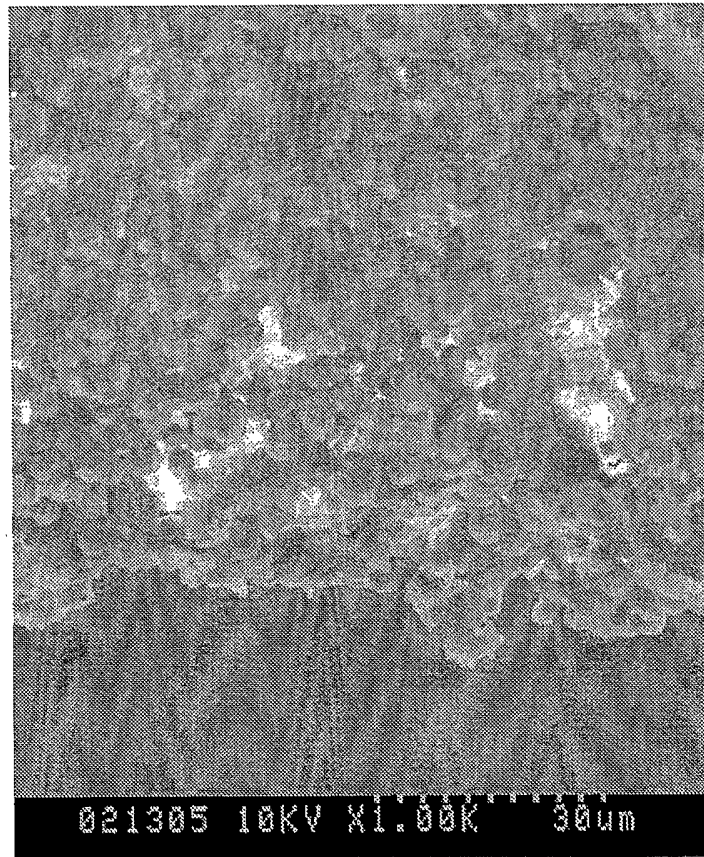
第 1 図



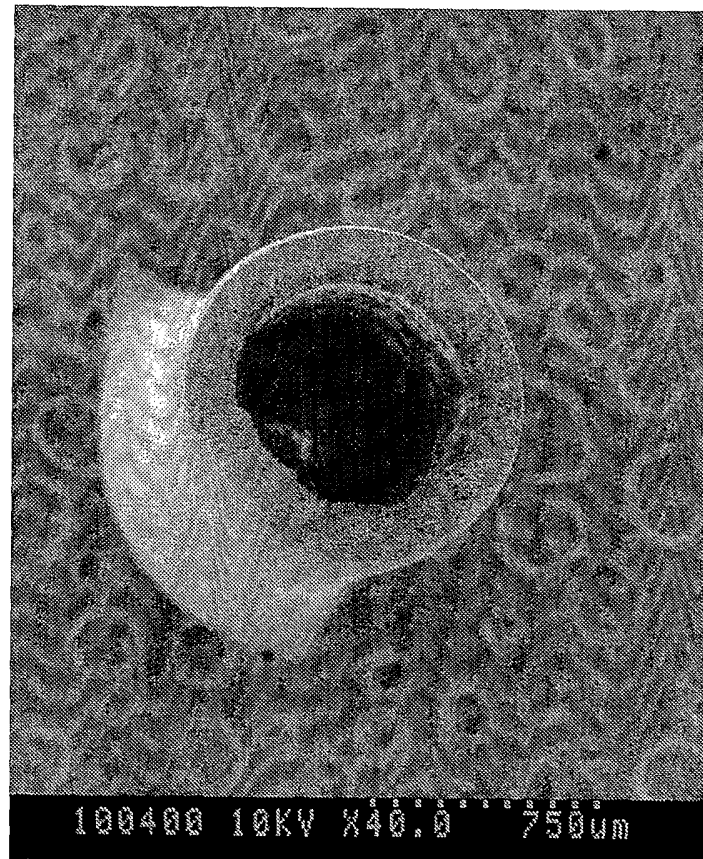
第2図



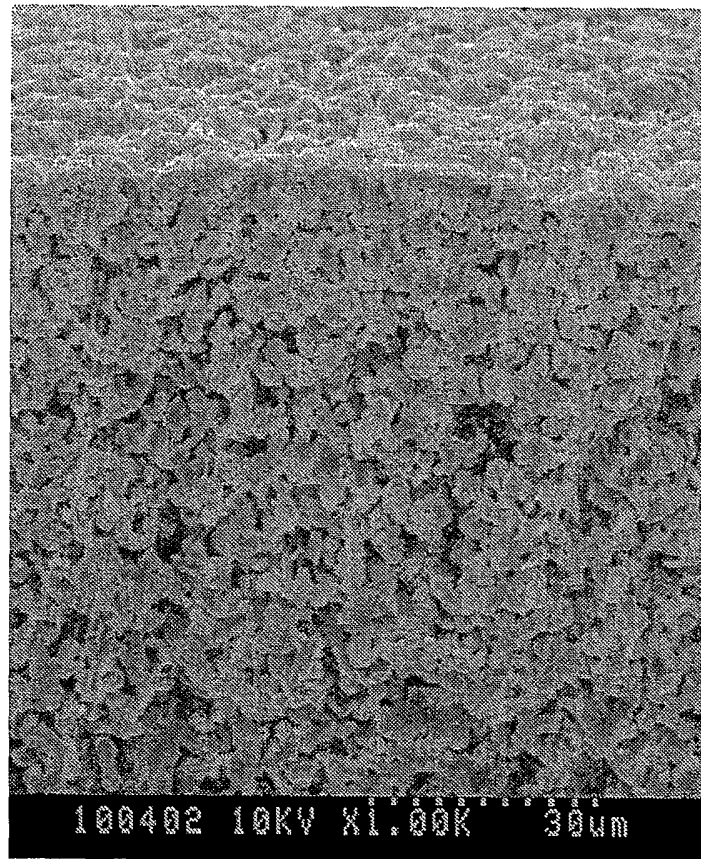
第3図



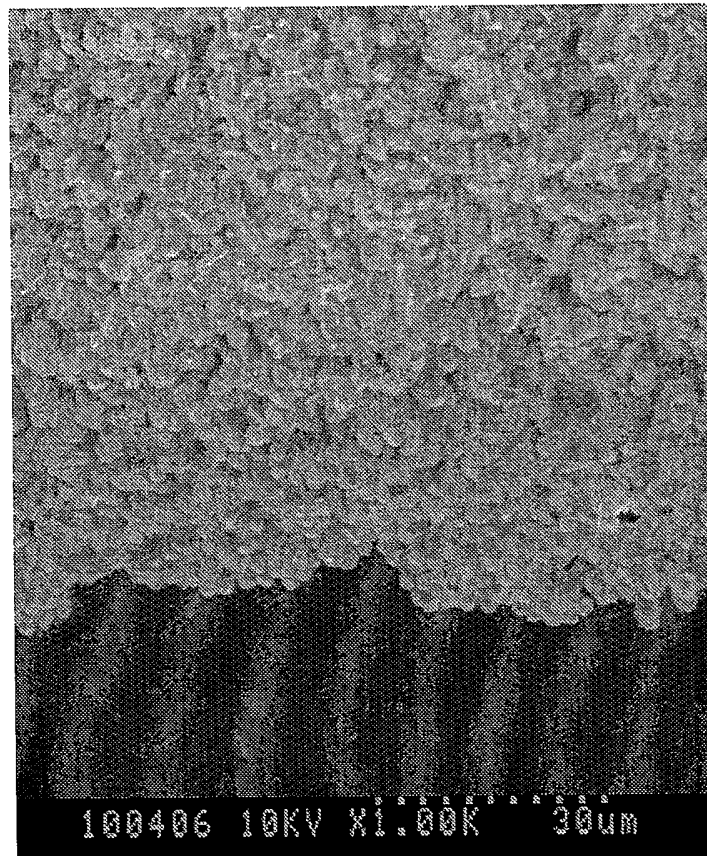
第4図



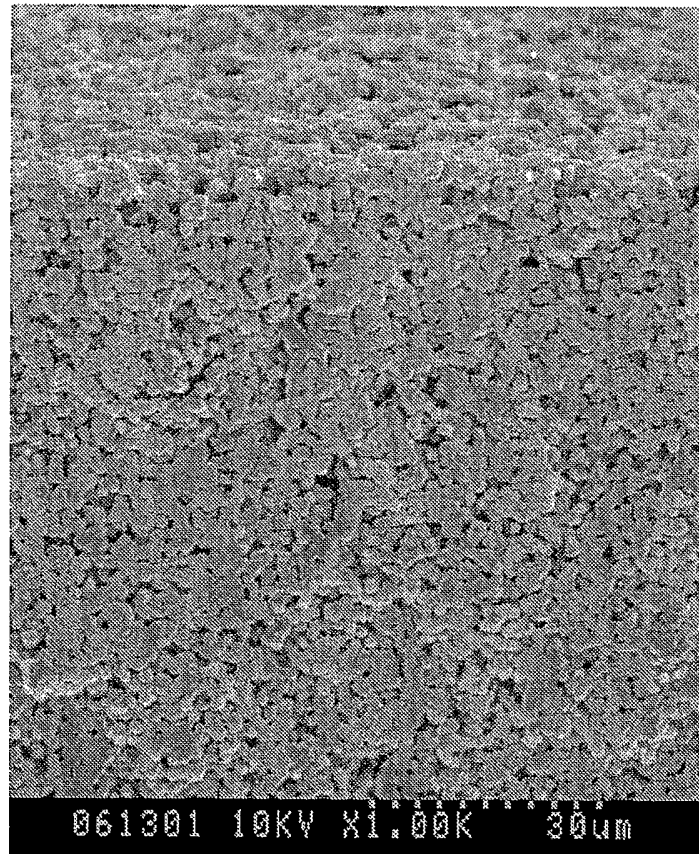
第5図



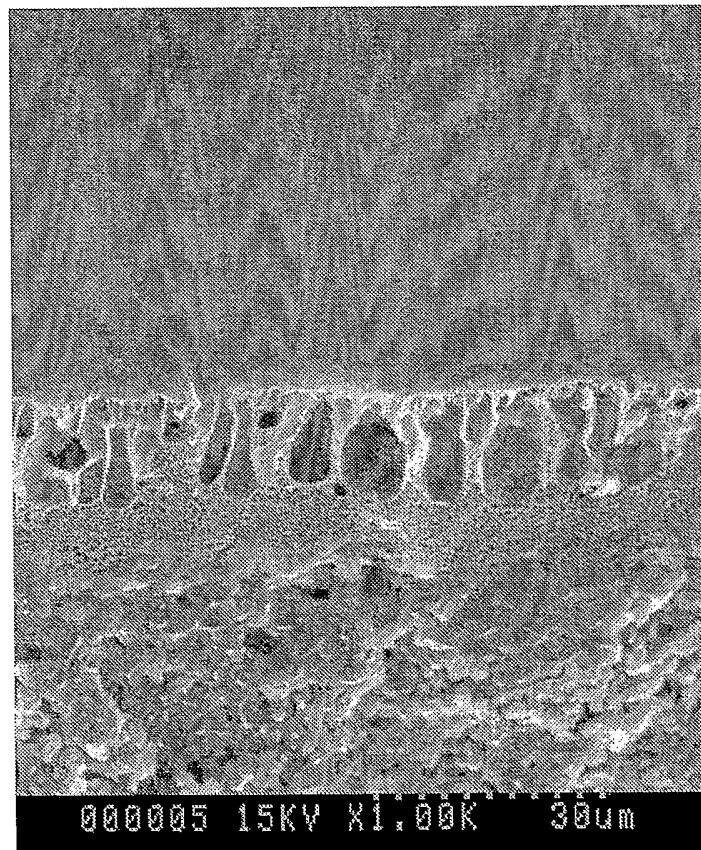
第6図



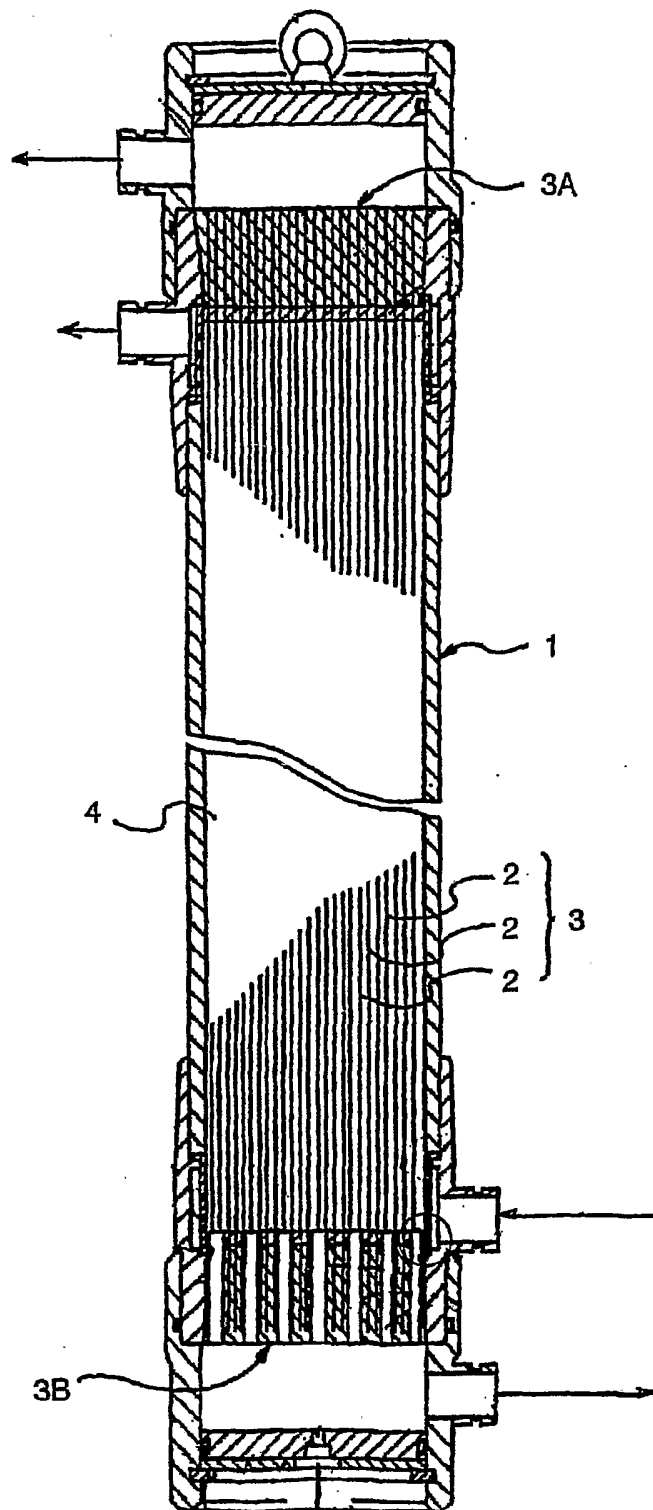
第7図



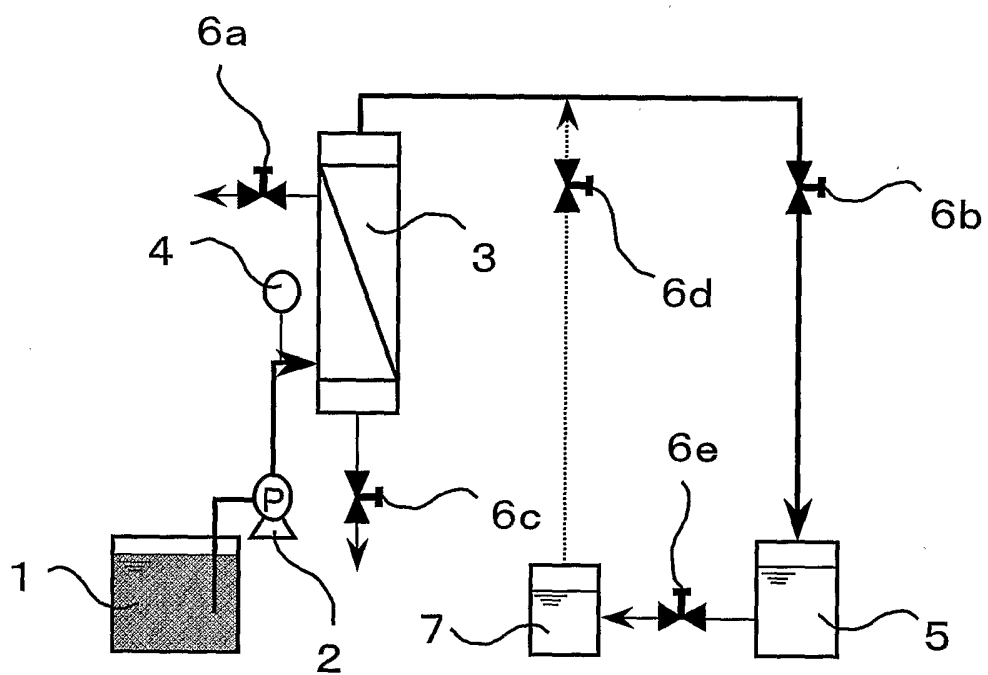
第8図



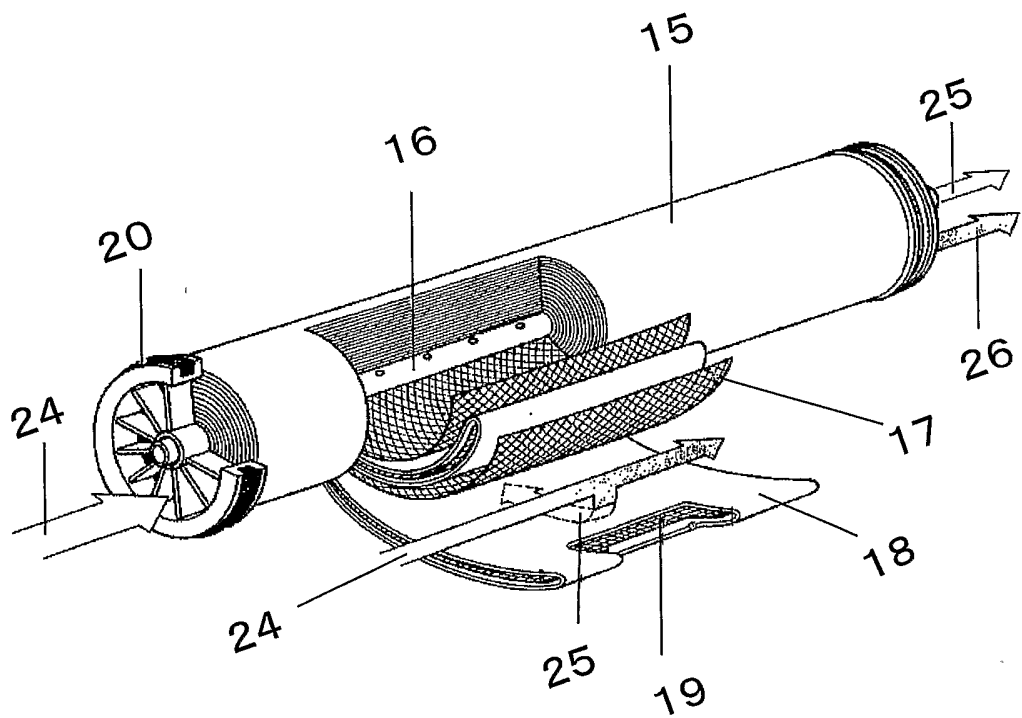
第9図



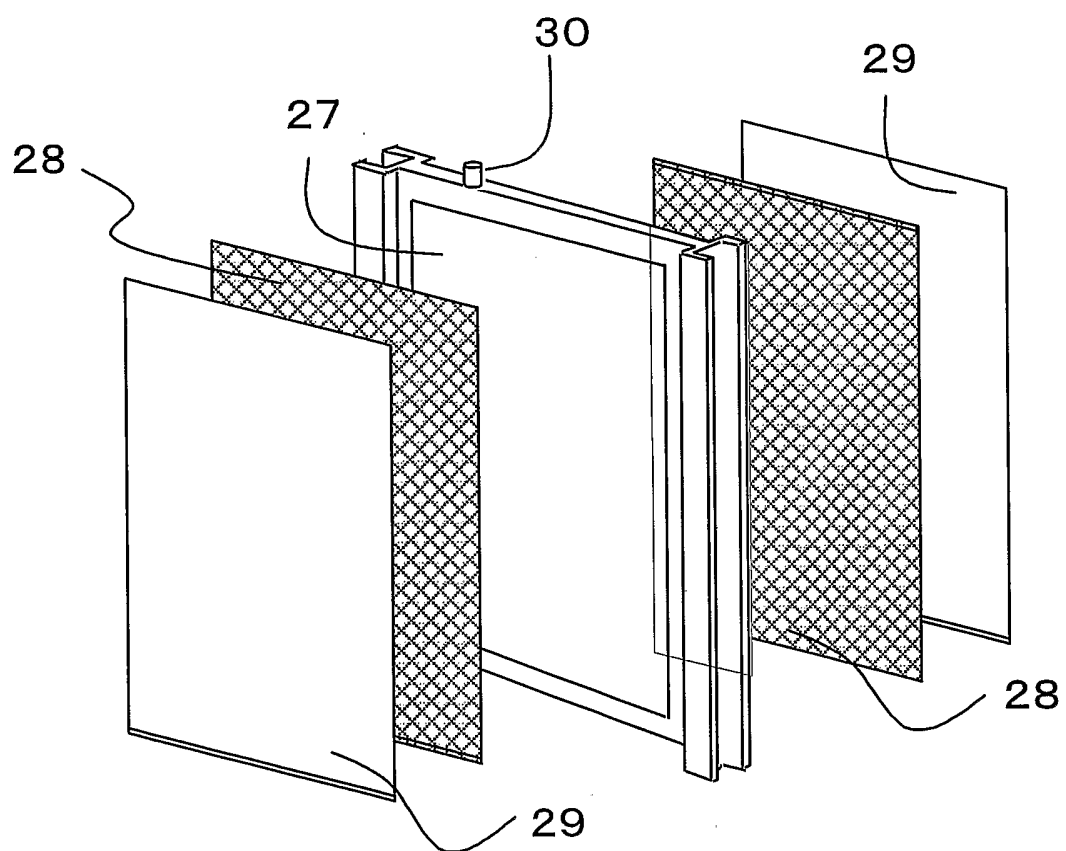
第10図



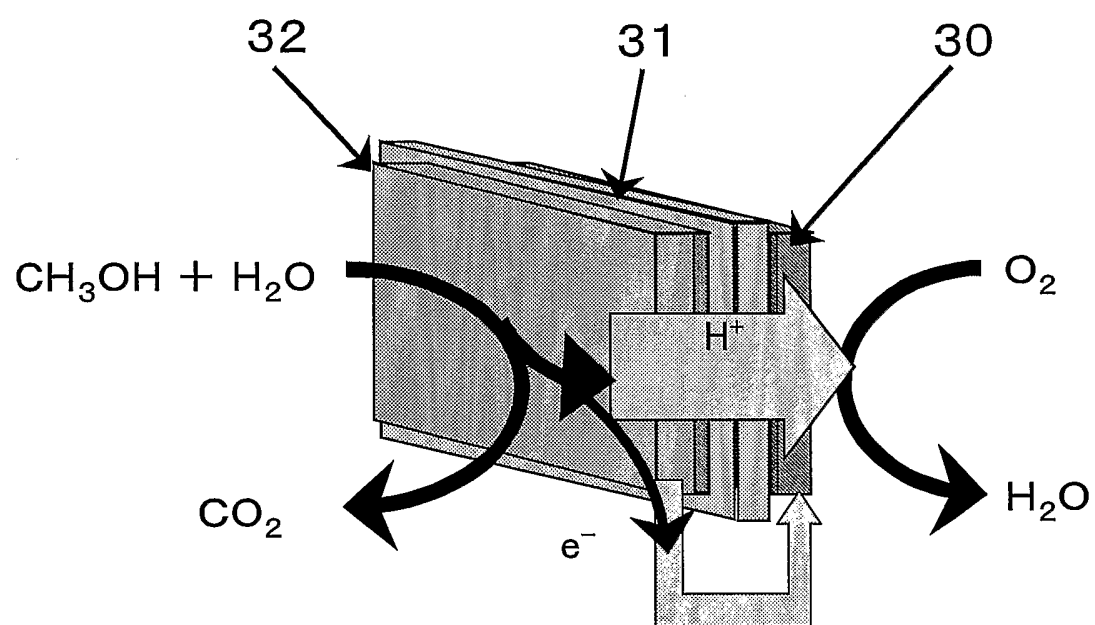
第 1 1 図



第 1 2 図



第 13 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J9/28, B01D71/26, 71/34, 69/02, C02F1/44, H01M8/02,
2/16, A61M1/18

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J9/28, B01D71/26, 71/34, 69/02, C02F1/44, H01M8/02,
2/16, A61M1/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

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	WO 01/28667 A1 (Asahi Kasei Corp.), 26 April, 2001 (26.04.01), Full text & EP 1230970 A	1-17, 20-21
Y	JP 58-98105 A (Toray Industries, Inc.), 10 June, 1983 (10.06.83), Full text (Family: none)	1-13, 15, 17, 20-21
Y	JP 63-243146 A (Toray Industries, Inc.), 11 October, 1988 (11.10.88), Full text (Family: none)	1-9, 14, 16, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
11 August, 2003 (11.08.03)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06593

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 64-15102 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 January, 1989 (19.01.89), Claims; page 3, upper right column, line 4 to lower left column, line 1 (Family: none)	1-13,15,17, 20-21
A	JP 3-296424 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 December, 1991 (27.12.91), Full text (Family: none)	1-23
P,A	JP 2003-138422 A (Toray Industries, Inc.), 14 May, 2003 (14.05.03), Full text (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08J9/28, B01D71/26, 71/34, 69/02, C02F1/44, H01M8/02, 2/16, A61M1/18		
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)) Int. Cl ⁷ C08J9/28, B01D71/26, 71/34, 69/02, C02F1/44, H01M8/02, 2/16, A61M1/18		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003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 請求の範囲の番号
Y	WO 01/28667 A1 (旭化成株式会社) 2001. 04. 26, 全文 & EP 1230970 A	1-17, 20-21
Y	JP 58-98105 A (東レ株式会社) 1983. 06. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-13, 15, 17, 20-21
Y	JP 63-243146 A (東レ株式会社) 1988. 10. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-9, 14, 16, 20
☒ 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 11. 08. 03	国際調査報告の発送日 26.08.03	
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) 内田 靖恵  電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

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 請求の範囲の番号
Y	J P 64-15102 A (旭化成工業株式会社) 1989. 01. 19, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第4行~同 頁左下欄第1行 (ファミリーなし)	1-13, 15, 17, 20-21
A	J P 3-296424 A (三菱レイヨン株式会社) 1991. 12. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-23
PA	J P 2003-138422 A (東レ株式会社) 2003. 05. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-23