(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3571180号
(P3571180)
(45)発行日　平成16年9月29日(2004.9.29)　(24)登録日　平成16年7月2日(2004.7.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
B01J 19/08	B01J 19/08	C
C08J 9/36	C08J 9/36	
D06M 10/00	D06M 10/00	C
// C08L 101:00	C08L 101:00	

請求項の数 1　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願平9-164973
(22)出願日　平成9年6月6日(1997.6.6)
(65)公開番号　特開平10-338760
(43)公開日　平成10年12月22日(1998.12.22)
審査請求日　平成15年1月15日(2003.1.15)

(73)特許権者　000229542
日本バイリーン株式会社
東京都千代田区外神田２丁目１４番５号
(74)代理人　100090251
弁理士　森田　憲一
(72)発明者　竹内　康
茨城県猿島郡総和町大字北利根７番地　日本バイリーン株式会社内
(72)発明者　川部　雅章
茨城県猿島郡総和町大字北利根７番地　日本バイリーン株式会社内

審査官　森川　聡

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非導電性多孔質体の総表面の処理方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
それぞれの対向表面側に誘電体層を設けて対向して配置した一対の電極の間に、表面改質補助剤を被処理面上に担持した非導電性多孔質体を、前記の一対の電極とはそれぞれ直接に接触しないが前記誘導体層のそれぞれと外側表面が直接に接触するように配置し、周波数が０．１ＫＨｚ～１００ＫＨｚである低周波交流電圧を前記両電極間に印加して、両電極間に挟まれた前記非導電性多孔質体の内部空隙で放電を発生させることを特徴とする、非導電性多孔質体の総表面の処理方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、非導電性多孔質体の総表面の処理方法に関する。本発明によれば、例えば、非導電性多孔質体の総表面に親水性、疎水性、又は接着性を付与したり、親水性、疎水性、又は接着性を向上させたり、あるいは非導電性多孔質体の総表面に粗面加工を施したりすることができる。
【０００２】
【従来の技術】
従来、放電による非導電性多孔質体の表面処理方法としては、例えば、交流コロナ放電若しくは直流コロナ放電を利用する方法、又は低圧グロー放電を利用する方法などが知られていた。

しかしながら、交流コロナ放電若しくは直流コロナ放電を利用する前記方法、又は低圧グロー放電を利用する前記方法を用いると、例えば、合成繊維からなる被処理体を親水化処理することができるが、得られた親水性の効果は、長く持続するものではなく、しかも、熱処理などにより、その親水性の効果が容易に低下する欠点があった。

【０００３】

耐久性を備えた親水性を付与することのできる処理方法として、特開昭５６－１５７４３７号公報には、疎水性樹脂多孔性構造物に水溶性高分子又は界面活性剤を含浸し、低圧グロー放電により水溶性高分子又は界面活性剤を固着することによって、耐久性のある親水化多孔性構造物を製造する方法が開示されている。また、特公平３－１３３５２号公報には、ポリエステル系繊維にポリエチレングリコール水溶液を塗布乾燥してポリエチレングリコールを付与し、その後、低圧グロー放電処理してポリエチレングリコールをポリエステル系繊維に固着することにより、耐久性のある親水性ポリエステル系繊維を製造する方法が開示されている。

【０００４】

しかし、低圧グロー放電では、放電容器内の気圧を低圧にするための減圧装置を必要とし、連続加工には不向きである。また、被処理体及び／又は水溶性高分子若しくは界面活性剤が、揮発性物質、例えば、水又は可塑剤などを含む場合には、圧力コントロールが難しく、水溶性高分子又は界面活性剤を均一に固着させることが困難である。

仮に、低圧グロー放電の代わりに、大気圧で実施するコロナ放電を利用したとしても、コロナ放電では、コロナ放電を発生させるために、放電極と対電極との間に或る一定以上の電界強度、すなわち、コロナ開始電圧以上の高電圧を印加する必要があるので、あまり高電圧にしすぎると、被処理体の弱い箇所（例えば、薄い箇所）を通じて電極間でスパーク放電に至り、被処理体に大きな穴を開けるなどの損傷を生じることがある。また、凹凸のある被処理体を処理する場合には、均一に放電することができず、処理むらが生じたり、被処理体に穴が開くなどの損傷を生じることがある。

【０００５】

また、特開平８－３３７６７５号公報には、反応ガスを導入したチャンバ内（大気圧以上）において、一対の電極間に多孔体を介在させた状態で、前記電極に高周波／高電圧を印加し、前記多孔体表面及び各孔の内部空間でプラズマを発生させることにより、多孔体を改質処理する方法が開示されている。この改質処理方法では、前記反応ガスを用いて、親水性又は親油性を付加することができ、しかも、常温で液体又は気体の有機化合物と、不活性ガス（例えば、ヘリウム、アルゴン、又はネオンなど）との混合ガスを使用することにより、多孔体の改質処理を行なうことができる。

しかし、この方法においては、ヘリウムなどの不活性ガスを使用し、閉鎖系で実施する必要があるため、作業の工程及び装置の構造が複雑になる欠点があり、しかも、高価な不活性ガスを使用する必要があるため、コストが高くなる欠点がある。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、大気圧で実施することができ、スパーク放電等による被処理体の損傷、又は処理むらなどが起こりにくく、連続的に処理することが可能で、しかも、耐久性に優れた表面改質を実施することができる、非導電性多孔質体の総表面の処理方法を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

前記の目的は、本発明方法による、それぞれの対向表面側に誘電体層を設けて対向して配置した一対の電極の間に、表面改質補助剤を被処理面上に担持した非導電性多孔質体を、前記の一対の電極とはそれぞれ直接に接触しないが前記誘導体層のそれぞれと外側表面が直接に接触するように配置し、周波数が０．１ＫＨｚ～１００ＫＨｚである低周波交流電圧を前記両電極間に印加して、両電極間に挟まれた前記非導電性多孔質体の内部空隙で放電を発生させることを特徴とする、非導電性多孔質体の総表面の処理方法によって達成す

ることができる。
【０００８】
本明細書において、「総表面」とは、処理対象である非導電性多孔質体の外側表面と、非導電性多孔質体の内側表面との両方を含む概念である。「外側表面」とは、非導電性多孔質体に外接する平滑表面を有する仮想立体と接する非導電性多孔質体の表面を意味する。また、「内側表面」とは、非導電性多孔質体の前記仮想立体の内部に含まれるすべての内部空隙の全表面を意味する。従って、内側表面とは、発泡体型多孔質体においては各気泡（ｃｅｌｌ）の表面であり、フィルム型多孔質体においては凹部構造（例えば、くぼみ又は溝など）又は貫通孔の表面であり、繊維質型多孔質体においては構成繊維によって形成される内部空間の表面、すなわち、各構成繊維の全表面が含まれる。
【０００９】
本明細書において、「総表面の処理」とは、処理対象である非導電性多孔質体の総表面の少なくとも一部を化学的又は物理的に処理することを意味する。
化学的処理とは、非導電性多孔質体の総表面を化学的に変性することを意味し、例えば、非導電性多孔質体を構成する化合物に所望の官能基を導入する処理を挙げることができ、非導電性多孔質体の総表面に親水性、疎水性、又は接着性を付与するか、あるいは親水性、疎水性、又は接着性を向上させることができる。所望の官能基を導入することができる表面改質補助剤の存在下にて、非導電性多孔質体の前記仮想立体の内部に含まれる内部空隙で放電を発生させることによって、所望の官能基を導入する化学的処理を行なうことができる。
【００１０】
物理的処理とは、非導電性多孔質体の総表面を物理的に変性することを意味し、例えば、プラズマ処理による粗面加工を挙げることができる。粗面加工は、空気などの表面処理用ガス中で放電を発生させることによって実施することができる。本発明方法においては、化学的処理を行なう場合に、通常、物理的処理も同時に伴って起きる。
【００１１】
【発明の実施の形態】
本発明方法により総表面を処理することのできる非導電性多孔質体としては、任意の非導電性の有機材料又は無機材料からなる多孔質体を用いることができる。本発明方法によれば、非導電性多孔質体が有機材料であるか、無機材料であるかを問わず、処理することができ、特に、スパーク放電などにより損傷しやすい有機材料からなる非導電性多孔質体であっても処理することができる。
非導電性有機材料としては、各種の有機高分子化合物、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、フッ素化エチレンプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、又はフッ化ビニリデン－トリフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。
非導電性無機材料としては、各種セラミックス（例えば、アルミナ、シリカ、若しくはシリカアルミナ等）、又はガラス類（例えば、ソーダガラス若しくはシリカガラス等）などを挙げることができる。
【００１２】
前記各種材料からなる多孔質体としては、例えば、繊維質型多孔質体、フィルム型多孔質体、又は発泡体型多孔質体などを挙げることができる。繊維質型多孔体は、例えば、織物、編物、繊維状ポーラスフィルム、又は不織布からなる。不織布としては、例えば、乾式不織布（例えば、スパンボンド不織布、メルトブロー不織布、ニードルパンチ不織布、バインダ接着不織布、熱融着不織布、若しくは水流絡合不織布）又は湿式不織布などを挙げることができる。また、発泡体としては、例えば、ポリオレフィン系、ポリエステル系、又はポリウレタン系などの樹脂からなる開放気泡型発泡体などを挙げることができる。また、フィルム型多孔質体としては、凹凸構造をもつフィルムや穴あきフィルムなどを挙げることができる。
【００１３】

本発明は、特に非導電性の有機材料からなる繊維質型多孔質体の処理に適用することができ、例えば、不織布シート（例えば、アルカリ電池用セパレータ、貼布材用基布、又は加湿用基材などとして使用することのできる不織布シート）の処理に適用することができる。アルカリ電池用セパレータとして使用することのできる不織布としては、これに限定されるわけではないが、例えば、ポリオレフィン系繊維、すなわち、ポリエチレン、エチレン系共重合体、ポリプロピレン、プロピレン系共重合体、ポリブテン、ブテン系共重合体、ポリメチルペンテン、又はペンテン系共重合体を樹脂成分として１つ以上含む繊維からなり、例えば、水流絡合、熱融着、若しくはメルトブロー、又はこれらを併用して形成される不織布を使用することができる。

【００１４】

本発明方法により総表面を処理することのできる非導電性多孔質体の形状は、非導電性多孔質体の外側表面と誘電体層とが接触した際に、多孔質体内部に空隙を有する形状であれば、特に限定されない。

本発明方法により総表面を処理することのできる非導電性多孔質体の空隙率（処理時の状態の空隙率）は、０％より高く、しかも、９９％未満である。特に空隙率が９５％以下の非導電性多孔質体の内側表面は、従来のグロー放電によっては処理することが困難であったが、本発明では処理することができる。

【００１５】

内部空隙の大きさの上限は特に限定されるものではないが、好ましくは空隙の平均孔径が１ｍｍ以下である。特に、空隙の平均孔径が０．１ｍｍ以下、特には３０μｍ以下の非導電性多孔質体の内側表面は、従来のグロー放電によっては処理することが困難であったが、本発明では処理することができる。なお、繊維質型多孔質体の平均孔径は、例えば、コールターポロメーターＩＩ（コールター社製）により測定することができる。平均孔径が１ｍｍを越えると、アーク放電が起きて多孔質体を損傷する場合があるからである。ただし、平均孔径が１ｍｍを越えていても、処理時に圧縮して平均孔径を１ｍｍ以下にできるものであればよい。平均孔径が０．１ｍｍ以下であると、スパークが生じにくい。内部空隙の大きさの下限は、非導電性多孔質体の内部空隙で放電を発生させることができる大きさであれば、特に限定されるものではない。

【００１６】

非導電性多孔質体の厚さ（両誘電体層に挟まれた状態での厚さ）も、誘電体層の厚さや多孔質体の種類などによって好適な厚さが変化するので、特に限定されるものではないが、１０ｍｍ以下であることが好ましく、１ｍｍ以下であることがより好ましい。１０ｍｍを越えると、アーク放電を起こしやすくなるとともに高い放電電圧が必要となるからである。厚さが１ｍｍ以下であると、スパークが生じにくく、熱に弱い素材であっても処理が可能である。なお、非導電性多孔質体の厚さが１０ｍｍを越えていても、処理時に圧縮して厚さを１０ｍｍ以下にすることができるものであればよい。また、厚さが０．１ｍｍ以上の非導電性多孔質体の内側表面は、従来のグロー放電によっては処理することが困難であったが、本発明を用いると、処理することができる。

また、非導電性多孔質体の通気度は、特に限定されるものではない。通気度が０．５～２００ｍｌ／ｃｍ^2　・秒、特には１～１５０ｍｌ／ｃｍ^2　・秒である非導電性多孔質体の内側表面は、従来のグロー放電によっては処理することが困難であったが、本発明を用いると、処理することができる。

【００１７】

空隙率が９５％以下である非導電性多孔質体、内部空隙の平均孔径が０．１ｍｍ以下である非導電性多孔質体、厚さ０．１～１０ｍｍの非導電性多孔質体（圧縮してこの範囲内となるものを含む）、又は通気度が０．５～２００ｍｌ／ｃｍ^2　・秒である非導電性多孔質体は、グロー放電によってはその内部表面を処理することが困難であったのに対して、本発明を用いると、前記の各非導電性多孔質体（特には、そのすべての条件を満たす非導電性多孔質体、すなわち、空隙率、内部空隙の平均孔径、厚さ、及び通気度が前記範囲内にある非導電性多孔質体）の総表面を処理することができる。

【００１８】
本発明方法では、（１）非導電性多孔質体の被処理面上に表面改質補助剤を担持させる工程（以下、前処理工程と称する）を実施し、続いて、（２）表面改質補助剤を担持する前記非導電性多孔質体を、対向する一対の電極間に適当に配置した状態で、前記電極間に交流電圧を印加し、両電極に挟まれた多孔質体の内部空隙で放電を発生させる工程（以下、放電処理工程と称する）を実施することによって、非導電性多孔質体の総表面の処理を行なうことができる。
【００１９】
本発明方法における前処理工程では、非導電性多孔質体の被処理面上、すなわち、非導電性多孔質体の総表面の内、少なくとも表面処理を実施しようとする表面上に、表面改質補助剤を担持させる。例えば、非導電性多孔質体の外側表面及び内側表面の両方に表面改質補助剤を担持させることができる。
【００２０】
本発明方法における前処理工程において使用することのできる表面改質補助剤は、非導電性多孔質体の表面に担持された状態で、放電処理工程を実施することにより、非導電性多孔質体に官能基を導入することができるものであれば特に限定されず、表面処理の目的に応じて適宜選択することができる。非導電性多孔質体に親水性及び／又は接着性を付与するか、あるいは親水性及び／又は接着性を向上させる表面処理を行なう場合には、例えば、水溶性高分子又は界面活性剤を用いることができる。
また、非導電性多孔質体に疎水性を付与するか、あるいは疎水性を向上させる表面処理を行なう場合には、例えば、シリコーン系撥水剤又はフッ素系撥水剤を用いることができる。
【００２１】
前記水溶性高分子としては、例えば、分子内に酸素原子又は窒素原子を含むポリマーを挙げることができる。分子内に酸素原子を含むポリマーとしては、例えば、水酸基、カルボキシル基、エーテル基、スルホニル基、又はホスホニル基などの官能基を含むポリマーを挙げることができ、分子内に窒素原子を含むポリマーとしては、例えば、アミノ基、イミノ基、酸アミド基、又は第四級アンモニウム型の官能基を含むポリマーを挙げることができる。具体的な水溶性高分子としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン、ポリビニールピロリドン、ポリスチレンスルホン酸塩、又はポリスチレンアンモニウム塩などを挙げることができる。
前記界面活性剤としては、例えば、炭化水素系、シリコーン系、又はフッ素系界面活性剤などを挙げることができる。
【００２２】
本発明方法における前処理工程では、用いる表面改質補助剤に応じて、適当な方法により表面改質補助剤を非導電性多孔質体の被処理面上に担持させることができる。例えば、表面改質補助剤を適当な溶媒に溶解又は懸濁し、その溶液又は懸濁液を非導電性多孔質体に含浸した後に、あるいは、前記溶液又は懸濁液を非導電性多孔質体の被処理面上にスプレー又は塗布した後に、溶媒のみを除去することによって、表面改質補助剤を非導電性多孔質体の被処理面上に担持することができる。
【００２３】
表面改質補助剤として水溶性高分子及び／又は界面活性剤を用いる場合には、例えば、前記水溶性高分子及び／又は界面活性剤の水溶液を非導電性多孔質体に含浸した後、水を蒸発させることによって、表面改質補助剤を非導電性多孔質体の被処理面上に担持させることができる。なお、非導電性多孔質体として疎水性の強い材料、例えば、ポリスルホン、ポリプロピレン、ポリエチレン、又はポリテトラフルオロエチレンからなる多孔質体を使用する場合には、表面張力が小さく、しかも水と混合可能な有機溶媒を用いて非導電性多孔質体の被処理面を予め濡らし、次いで水洗した後に、水溶性高分子及び／又は界面活性

剤の水溶液に浸漬するか、あるいは、予備的な放電処理を行なった後に、水溶性高分子及び／又は界面活性剤の水溶液に浸漬することが好ましい。なお、前記の予備的放電処理は、非導電性多孔質体の被処理面と、水溶性高分子及び／又は界面活性剤の水溶液との親和性を向上させ、水溶性高分子及び／又は界面活性剤を均一に付着させることができる放電処理であれば特に限定されるものではないが、例えば、非導電性多孔質体の内部まで均一に処理することができる点で、後述する放電処理工程において実施する放電処理と同様の条件で実施することが好ましい。

【００２４】

また、表面改質補助剤としてシリコーン系撥水剤及び／又はフッ素系撥水剤を用いる場合には、例えば、揮発性の有機溶媒に撥水剤を分散させ、その中に非導電性多孔質体を浸漬し、その後で前記有機溶媒を蒸発させると、撥水剤が均一に付着するので好ましい。

【００２５】

本発明方法における放電処理工程について、以下、添付図面に沿って説明する。

本発明方法における放電処理工程の基本的原理を図１に示す。図１に示すように、平板状電極などからなる一対の電極２１，２２を対向するように配置する。電極２１は、その対向表面側に面接触する誘電体層４１を担持し、電極２２も、その対向表面側に面接触する誘電体層４２を担持する。更に、両電極２１，２２のいずれとも接触しないが、誘電体層４１，誘電体層４２のそれぞれと外側表面が直接接触するように、誘電体層４１と誘電体層４２との間に、表面改質補助剤を担持する非導電性多孔質体１１を配置する。この際に、電極２１と電極２２とを、適当な圧力で押圧することにより、電極２１と誘電体層４１、誘電体層４１と非導電性多孔質体１１、非導電性多孔質体１１と誘電体層４２、及び誘電体層４２と電極２２のそれぞれの間に、実質的に空間が形成しないように面接触させる。電極２１及び電極２２の大きさを、それぞれが接触する誘電体層４１及び誘電体層４２の大きさよりも小さくなるようにすると、両電極２１，２２の端部間でスパークが生じないので好ましい。また、電極２１又は電極２２の大きさが、それぞれが接触する誘電体層４１又は誘電体層４２の大きさと同じ場合には、電極の周囲に誘電性材料からなる被覆材（例えば、ビニールテープ）などを設けることにより、両電極２１，２２の端部間のスパークを防ぐことができる。電極２１を交流電源５１に接続し、電極２２をアースする。

【００２６】

交流電源５１から交流高電圧を印加すると、非導電性多孔質体１１の内部空隙で放電し、プラズマが生成される。非導電性多孔質体１１の内部空隙で発生したプラズマが、非導電性多孔質体１１の内側表面に作用することにより、非導電性多孔質体１１の内側表面と表面改質補助剤とが反応し、非導電性多孔質体１１の内側表面の改質、すなわち、所望の官能基の導入が行われる。このときには、非導電性多孔質体１１の外側表面は誘電体層４１又は誘電体層４２と接しているので、非導電性多孔質体１１の内部空隙で発生したプラズマは、理論的には非導電性多孔質体１１の外側表面の誘導体層との接触点には作用しない。しかし、実際には、接触点は外側表面の面積と比べて非常に小さい面積であるため、実質的にはすべての外側表面が処理されているものと言うことができる。しかも、非導電性多孔質体はプラズマだけでなく、プラズマによって生じたラジカルによっても処理されるので、多孔質体と誘電体層とが分離した時、失活せずに残ったラジカルによって接触点も処理される。なお、本発明では、非導電性多孔質体の内部空隙で放電が発生するので、スパーク放電等による非導電性多孔質体の損傷が起こりにくい。

【００２７】

本発明方法における放電処理工程において、交流電源により放電を発生させるために印加する交流電圧の下限は、誘電体層を含めた電極間の距離やガスの種類に依存するので、特に限定されるものではないが、好ましくは０．２５ＫＶｐ以上、より好ましくは０．５ＫＶｐ以上である（ＫＶｐは、交流電圧の最大値ピークから０までの電圧差を示す）。電圧が０．２５ＫＶｐ未満になると実質的に放電が起こらなくなるからである。また、交流電圧の上限も、非導電性多孔質体の損傷が生じることのない電圧である限り、特に限定されるものではない。

【００２８】
前記交流電圧の周波数の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは１００ＫＨｚ、より好ましくは５０ＫＨｚである。周波数が１００ＫＨｚを越えると、誘電加熱により非導電性多孔質体が過熱状態になって破壊するおそれが生じることがあるからである。また、周波数を５０ＫＨｚ以下とすると、誘電体及び電極が加熱されにくいので、長時間、安定して処理することができる点でより好ましい。
周波数の下限は、好ましくは０．１ＫＨｚ、より好ましくは０．５ＫＨｚ、更に好ましくは１ＫＨｚである。周波数が０．１ＫＨｚ未満になると、放電による処理効率が低下することがあるからである。周波数を１ＫＨｚ以上とすると、処理効率が高く、処理時間が短くなるので、より好ましい。
【００２９】
前記交流の出力は、各電極の形状、又は使用する誘電体層若しくは非導電性多孔質体の素材又は厚さなどに依存するので特に限定されるものではないが、一対の電極が、非導電性多孔質体を一定の領域で挟んで処理する場合（例えば、後記の図１又は図４参照）には、０．５～５Ｗ／ｃｍ^2　であることが好ましい。
また、一対の電極が、非導電性多孔質体を線状に挟んで処理する場合（例えば、後記の図２、図３、図５、又は図６参照）には、前記交流の出力は、０．１～９Ｗ／ｃｍであることが好ましく、０．１～６Ｗ／ｃｍであることがより好ましい。なお、非導電性多孔質体を線状に挟んで処理する場合であって、複数本の電極を使用する場合（例えば、後記の図３、図５、又は図６参照）には、前記の交流出力の範囲は、電極一本当たりの値を意味する。
【００３０】
本発明方法における放電処理工程において、交流の出力が前記範囲より低い場合（すなわち、非導電性多孔質体を一定の領域で挟んで処理する場合に０．５Ｗ／ｃｍ^2　未満であるか、あるいは、非導電性多孔質体を線状に挟んで処理する場合に０．１Ｗ／ｃｍ未満である場合）には、非導電性多孔質体の放電しやすい場所で主に放電が生じるので、総表面を均一に処理することができないことがある。また、交流の出力が前記範囲より高い場合（すなわち、非導電性多孔質体を一定の領域で挟んで処理する場合に５Ｗ／ｃｍ^2　を越えるか、あるいは、非導電性多孔質体を線状に挟んで処理する場合に９Ｗ／ｃｍを越える場合）には、アーク放電により非導電性多孔質体に穴があくことがある。
【００３１】
印加電圧の波形は、特に限定されるものではなく、例えば、正弦波、三角波、又は矩形波などを挙げることができ、発熱又は火花放電を抑制しやすい点で、パルス波（例えば、図１０に示すパルス波）であることが好ましい。
前記パルス波においては、電圧波の立ち上がり時間（例えば、図１０における時間ｔ）が、１マイクロ秒以下であることが好ましく、０．５マイクロ秒以下であることがより好ましい。また、電圧パルス幅（半値幅）（例えば、図１０における幅ｗ）が、１０マイクロ秒以下であることが好ましく、２マイクロ秒以下であることがより好ましい。なお、パルス波を用いる場合の周波数（例えば、図１０における波長λを１周期としたときの周波数）の好適範囲も限定されるものではないが、前記と同様の理由により、その上限は、好ましくは１００ＫＨｚ、より好ましくは５０ＫＨｚであり、その下限は、好ましくは０．１ＫＨｚ、より好ましくは０．５ＫＨｚ、更に好ましくは１ＫＨｚである。
このようなパルス波を使用することにより、火花放電により穴の空きやすい非導電性多孔質体（例えば、メルトブロー不織布）であっても、穴をあけることなく総表面処理を実施することができる。
なお、放電を発生させるために印加する交流に関するこれらの値は、各電極の形状や非導電性多孔質体の材質や放電電圧波形、更には処理時間にも大きく依存するので、前記範囲からはずれて使用されることもある。
【００３２】
図１には、電極２１に交流電源５１を接続し、電極２２をアースする態様を示したが、本

発明方法における放電処理工程においては、逆に、電極２２に交流電源５１を接続し、電極２１をアースしてもよい。

【００３３】

本発明方法における放電処理工程に用いることのできる電極の材質としては、比抵抗が、好ましくは10^{3}　Ω・ｃｍ以下、より好ましくは10^{0}　Ω・ｃｍ以下の導電体を用いることができ、例えば、金属（例えば、ステンレススチール、アルミニウム、若しくはタングステン等）、導電性金属酸化物、カーボン、又は導電体（例えば、金属粉末若しくはカーボン粉末等）とゴムとを複合した導電性ゴムなどを用いることができる。

また、電極の形状としては、例えば、シート状電極、板状電極、又は円柱状電極を用いることができる。後記の図２～図６に示す態様のように、非導電性多孔質体と電極とが相対的に移動する場合には、非導電性多孔質体の表面に傷をつけにくくなるように、非導電性多孔質体の平行移動に同期して、その円柱中心軸を回転軸としてそれ自体が回転することのできる円柱状電極が好ましい。

【００３４】

本発明方法における放電処理工程において、両電極間にかける押圧の下限は、電極と誘電体層との間、及び誘電体層と非導電性多孔質体との間の面接触を保証し、実質的に空間を形成させない圧力である。また、その上限は、非導電性多孔質体の形状を破壊することのない圧力である。

【００３５】

本発明方法における放電処理工程に用いることのできる誘電体層は、全体が非多孔質であるか、あるいは、その一部に多孔質部分を含むことができる。なお、誘電体層として、全体が多孔質部分からなる誘電体層を用いると、非導電性多孔質体及び誘電体の多孔質部分の内部で火花放電が発生することがある。従って、本発明では、そのような誘電体層を使用するのは好ましくない。また、同様の理由により、誘電体層として、厚さ方向に連続した多孔質部分を含む誘電体層を用いるのも好ましくない。

非導電性多孔質体との接触面に多孔質部分を有する誘電体層を用いると、全体が非多孔質からなる誘電体層を用いた場合に比べて、誘電体層と非導電性多孔質体との接触面が減少するので、非導電性多孔質体の外側表面をより効率的に処理することができる。

【００３６】

本発明方法における放電処理工程に用いることのできる誘電体層の材料としては、例えば、ガラス、セラミック（例えば、アルミナ等）、ゴム（例えば、合成ゴム、例えば、シリコーンゴム、クロロプレンゴム、若しくはブタジエンゴム、又は天然ゴム等）、又は熱可塑性樹脂（例えば、ポリテトラフルオロエチレン若しくはポリエステル等）などを挙げることができる。非導電性多孔質体と接触する誘電体層、特にはその接触面には、弾性に優れている点でゴム又は熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、弾性に優れており、非導電性多孔質体との密着性に優れている点で、ゴムを使用することがより好ましい。特に、非導電性多孔質体の表面に傷をつけにくいゴム、又は絶縁破壊に強いポリテトラフルオロエチレンを使用することが好ましい。

誘電体層の厚さは、特に限定されるものではないが、０．０５～５ｍｍ程度であることが好ましい。５ｍｍより厚いと、放電させるのに非常に高い電圧が必要であり、０．０５ｍｍ未満では機械的強度が低下し、絶縁破壊が生じやすくなるからである。

【００３７】

本発明方法における放電処理工程において用いる誘電体層が、その一部に多孔質部分を含む場合には、前記多孔質誘電体部分の厚さも、誘電体層全体の厚さや被処理体の種類などによって好適な厚さが変化するので、特に限定されるものではないが、多孔質誘電体部分と被処理体（すなわち、非導電性多孔質体）との厚さの合計が、１０ｍｍ以下であることが好ましい。１０ｍｍを越えると、アーク放電を起こしやすくなるとともに高い放電電圧が必要となるからである。

また、多孔質誘電体部分の内部空隙の高さの上限は特に限定されるものではないが、厚さ方向における、平均空隙高さが５００μｍ以下の空隙であることが好ましい。平均空隙高

さが５００μｍを越えると、アーク放電が起きて被処理体を損傷する場合があるからである。ただし、平均空隙高さが５００μｍを越えていても、処理時に圧縮して平均空隙高さを５００μｍ以下にできるものであればよい。内部空隙の高さの下限は、多孔質誘電体部分の内部空隙で放電を発生させることができる高さであれば、特に限定されるものではない。

【００３８】

本発明方法における放電処理工程では、親水性を付与するか、あるいは親水性を向上させる場合には、一般的に開放系（空気中）で実施するが、疎水性を付与するか、あるいは、疎水性を向上させる場合には、非導電性多孔質体及びその近傍を特定のガスで充満させ、空気との接触が起きないようにし、目的外の反応が生じないようにすることが好ましい。また、非導電性多孔質体の周囲を特定ガスの雰囲気にする場合には、例えば、非導電性多孔質体、電極、及び誘電体層を気密性の容器中に配置し、その中に特定ガスを封入した状態で、放電処理を行なうこともできる。この場合には、処理領域を特定のガスで充満させることができ、空気との接触が起きないので好ましい。前記の特定ガスとしては、例えば、反応性のない不活性ガス、例えば、ヘリウム又はアルゴンなどを用いることができる。

【００３９】

本発明方法によれば、非導電性多孔質体は、一対の電極に挟まれた部分の総表面のみが実質的に処理されるので、少なくとも一方の電極の形状を調整することによって、被処理領域の形状を任意に調整することができる。例えば、電極の一方を平板状電極とし、電極のもう一方を所望の形状の電極、例えば、網状電極又は線状電極とすることにより、所望の形状と同じパターン、例えば、網状パターン又は線状パターンに非導電性多孔質体を選択的に処理することができる。

【００４０】

本発明方法における放電処理工程においては、表面改質補助剤を担持する非導電性多孔質体を静止させた状態で放電を発生させる図１に示す態様に限定されず、表面改質補助剤を担持する非導電性多孔質体を移動させながら、連続的に非導電性多孔質体の表面処理を行なうこともできる。このような本発明方法における放電処理工程の別の態様を図２に示す。

【００４１】

この態様では、円柱状の電極２１と円柱状の電極２２とを対向するように配置する。電極２１及び電極２２は、その表面が誘電体層４１及び誘電体層４２にそれぞれ覆われている。電極２１及び電極２２は、その円柱中心軸を回転軸としてそれ自体が回転することができるものであることもできるし、回転せずに固定されているものであることもできる。非導電性多孔質体が移動する際に、非導電性多孔質体の表面に傷をつけにくくなる点で、その円柱中心軸を回転軸としてそれ自体が回転することができる電極であることが好ましい。

【００４２】

電極２１を交流電源５１に接続し、電極２２をアースする。表面改質補助剤を担持する非導電性多孔質体１１は、両電極２１，２２の上流に設けた移送手段（例えば、一対の送出ローラー：図示せず）によって、電極２１及び電極２２の表面上にそれぞれ担持された誘電体層４１及び誘電体層４２の間に、矢印Ａで示す方向に所定速度で連続的に供給され、それらと接触しながら両誘電体層４１，４２の間を通過する。両誘電体層４１，４２の間を通過した非導電性多孔質体１１は、両電極２１，２２の下流に設けた移送手段（例えば、一対の送出ローラー：図示せず）によって、所定速度で連続的に移送される。非導電性多孔質体１１を移送する駆動力を供給する駆動手段（例えば、モータ）は、前記の送出ローラー及び／又は回転自在な電極に連結することができる。

【００４３】

非導電性多孔質体１１の前記供給速度及び前記移送速度は、特に制限されず、一定速度、又は周期的若しくは不規則に変化する速度であることができる。これらの速度は、一定速度であって、非導電性多孔質体の表面処理時間が０．１秒以上になるような速度であるこ

とが好ましい。この速度より速いと十分な総表面処理効果が得られないことがあるからである。

【００４４】

表面改質補助剤を担持する非導電性多孔質体１１が、両誘電体層４１，４２の間をそれらと接触しながら通過する際に、交流電源５１から交流高電圧を印加すると、誘電体層４１及び誘電体層４２のそれぞれと非導電性多孔質体１１との接触面の間に挟まれた非導電性多孔質体１１の内部空隙に放電が発生し、プラズマが生成する。非導電性多孔質体１１の内部空隙に発生したプラズマの作用により、非導電性多孔質体１１の内側表面と表面改質補助剤とが反応し、非導電性多孔質体１１の内側表面の改質、すなわち、所望の官能基の導入が行なわれる。このとき、誘電体層４１及び誘電体層４２のそれぞれと非導電性多孔質体１１との接触面には、非導電性多孔質体１１の内部空隙で発生したプラズマは作用しない。しかし、非導電性多孔質体１１は所定速度で連続的に移送されているので、前記接触面であった非導電性多孔質体１１の外側表面は、誘電体層４１及び誘電体層４２から次々と分離し、分離した直後にその近傍の内部空隙に発生したプラズマの作用により、非導電性多孔質体１１の外側表面の改質が行われる。

【００４５】

非導電性多孔質体１１は所定速度で連続的に移送されているので、未処理の非導電性多孔質体１１が両誘電体層４１，４２の間に連続的に供給される一方、総表面の改質が行なわれた非導電性多孔質体１１が両誘電体層４１，４２の間から連続的に供出され、非導電性多孔質体１１の総表面処理を連続的に行なうことができる。

【００４６】

図２に示す態様においても、交流電源により放電を発生させるために印加する交流電圧は、特に限定されるものではないが、図１に示す態様で説明したのと同様の理由により、前記の交流電圧及び周波数と同様の範囲であることが好ましい。また、図２に示す態様は、電極２１に交流電源５１を接続し、電極２２をアースするものであるが、逆に、電極２２に交流電源５１を接続し、電極２１をアースしてもよい。

図２に示す態様においても、親水性を付与するか、あるいは親水性を向上させる場合には、一般的に開放系（空気中）で実施するが、疎水性を付与するか、あるいは、疎水性を向上させる場合には、非導電性多孔質体及びその近傍を特定のガス（例えば、ヘリウム又はアルゴンのような不活性ガス）で充満させ、空気との接触が起きないようにし、目的外の反応が生じないようにすることが好ましい。

【００４７】

図２に示す態様では、その表面に誘電体層４１を担持する円柱状の電極２１を１個だけ設けるものであるが、電極２１の数は特に限定されるものではなく、１個又は複数個設けることができる。非導電性多孔質体の外側表面上の任意の一点が、電極の表面に担持される誘電体層と複数回接触することができるように、誘電体層を担持する電極を複数個設けることが、処理効果を高め、処理速度を上げることができる点で好ましい。

【００４８】

その表面に誘電体層を担持する直径が小さな円柱状の電極５個を、直径が大きな円柱状の電極表面に担持される誘電体層の表面に沿って所定の間隔を設けて平行に配置した、本発明方法における放電処理工程の更に別の態様を図３に示す。５個の円柱状の電極２１（非導電性多孔質体の流れ方向の上流側から２１ａ，２１ｂ，２１ｃ，２１ｄ，及び２１ｅと称することがある）を、それらの電極よりも直径が大きな円柱状の電極２２の表面に担持する誘電体層４２の表面に沿って所定の間隔を設けて平行に配置し、５個の電極２１ａ～２１ｅと電極２２とが対向するように配置する。５個の電極２１ａ～２１ｅは、それぞれ誘電体層４１ａ～４１ｅ（以下、併せて誘電体層４１と称することがある）で覆われている。

【００４９】

電極２１及び電極２２は、その円柱中心軸を回転軸としてそれ自体が回転することができるものであっても、回転せずに固定されているものであってもよく、非導電性多孔質体１

１と電極２１及び電極２２とが相対的に移動する際に、非導電性多孔質体の表面に傷をつけにくくなる点で、その円柱中心軸を回転軸としてそれ自体が回転することができる電極であることが好ましい。

【００５０】

５個の電極２１ａ～２１ｅを１個の共通の交流電源５１に接続し、電極２２をアースする。なお、電極２１ａ～２１ｅが同一の交流電源と接続されている場合には、或る電極と、それに隣接する電極とが接触するように、各電極を配置することができる。図３に示す態様は、５個の電極２１ａ～２１ｅを１個の共通の交流電源５１に接続し、５個の電極２１ａ～２１ｅのすべてに同一の交流高電圧を印加するものであるが、異なる電極を異なる交流電源に接続することによって、異なる交流高電圧を電極に印加してもよい。ただし、異なる電極を異なる交流電源に接続する場合には、電極同士が接触しないように十分離して配置する必要がある。

【００５１】

表面改質補助剤を担持する非導電性多孔質体１１は、電極２１及び電極２２の上流に設けた移送手段（例えば、一対の送出ローラー８１ａ，８１ｂ）によって、電極２１及び電極２２の表面上にそれぞれ担持された誘電体層４１及び誘電体層４２の間に、矢印Ａで示す方向に所定速度で連続的に供給され、一方の表面を電極２２の表面に担持される誘電体層４２と連続的に接触し、同時にそれとは反対の表面を５個の誘電体層４１ａ，４１ｂ，４１ｃ，４１ｄ，４１ｅと順次接触しながら、誘電体層４１ｅと誘電体層４２との間を通過する。誘電体層４１と誘電体層４２との間を通過した非導電性多孔質体１１は、電極２１及び電極２２の下流に設けた移送手段（例えば、一対の送出ローラー８２ａ，８２ｂ）によって、所定速度で連続的に移送される。非導電性多孔質体１１を移送する駆動力を供給する駆動手段（例えば、モータ）は、前記の送出ローラー及び／又は回転自在な電極に連結することができる。

【００５２】

非導電性多孔質体１１の前記供給速度及び前記移送速度は、特に制限されず、一定速度、又は周期的若しくは不規則に変化する速度であることができる。図３に示す態様では、一定速度であって、非導電性多孔質体の表面処理時間の合計が０．１秒以上になるような速度であることが好ましい。この速度より速いと十分な総表面処理効果が得られないからである。

【００５３】

図３に示す態様においても、表面改質補助剤を担持する非導電性多孔質体１１が、誘電体層４１と誘電体層４２との間をそれらと接触しながら通過する際に、交流電源５１から交流高電圧を印加すると、誘電体層４１及び誘電体層４２のそれぞれと非導電性多孔質体１１との接触面の間に挟まれた非導電性多孔質体１１の内部空隙に放電が発生し、プラズマが生成する。図２に示す態様で説明したように、非導電性多孔質体１１の内部の空隙に発生したプラズマの作用により、非導電性多孔質体１１の内側表面及び外側表面の改質が行なわれる。

【００５４】

図３に示す態様では、非導電性多孔質体１１の外側表面上の任意の一点が、電極の表面に担持する誘電体層と複数回接触することができるように、５個の電極２１ａ～２１ｅを設けている。５個の電極２１ａ～２１ｅは、それぞれ、その表面を誘電体層４１ａ～４１ｅで覆われている。従って、電極２１ａの表面に担持される誘電体層４１ａと、誘電体層４２とにより総表面の改質が行なわれた非導電性多孔質体１１は、矢印Ａで示す方向に移送され、電極２１ｂの表面に担持される誘電体層４１ｂと、誘電体層４２との間に供給され、再び誘電体層４１ｂと誘電体層４２とにより総表面の改質が行なわれ、以下、誘電体層４１ｃ，誘電体層４１ｄ，及び誘電体層４１ｅと順次供給されて、総表面の改質が行なわれ、誘電体層４１ｅと誘電体層４２との間から供出される。

【００５５】

非導電性多孔質体１１は所定速度で連続的に移送されているので、未処理の非導電性多孔

質体１１が誘電体層４１ａと誘電体層４２との間に連続的に供給される一方、表面の改質が行なわれた非導電性多孔質体１１が誘電体層４１ｅと誘電体層４２との間から連続的に供出され、非導電性多孔質体１１の総表面処理を連続的に行なうことができる。

【００５６】

図３に示す態様も、図２に示す態様と同様に、開放系又は閉鎖系で実施することができる。親水性を付与するか、あるいは親水性を向上させる場合には、一般的に開放系（空気中）で実施するが、疎水性を付与するか、あるいは、疎水性を向上させる場合には、非導電性多孔質体及びその近傍を特定のガス（例えば、ヘリウム又はアルゴンのような不活性ガス）で充満させ、空気との接触が起きないようにし、目的外の反応が生じないようにすることが好ましい。

【００５７】

図３に示す５組の電極２１ａ～２１ｅ及び誘電体層４１ａ～４１ｅの代わりに、電極層と誘電体層とのベルト状積層体、例えばベルト状のアルミニウム蒸着フィルムを用いる本発明方法のおける放電処理工程の更に別の態様を図４に示す。４個の固定ローラー９１ａ，９１ｂ，９１ｃ，９１ｄを軸方向が相互に平行になるように、かつ４個の固定ローラーが、軸方向から見て、長方形の各頂点の位置にくるように配置する。固定ローラー９１ａは、誘電体層４２に近接して設け、固定ローラー９１ｂは、固定ローラー９１ａの下流で、しかも誘電体層４２に近接して設ける。２個の固定ローラー９１ｃ，９１ｄは、誘電体層４２から離して配置する。

【００５８】

ポリエステル製誘電体フィルム層４３の一方の表面にアルミニウムを蒸着させることによってアルミニウム層２３を形成させた、エンドレスベルト状のアルミニウム蒸着フィルム３１を、４個の固定ローラー９１ａ，９１ｂ，９１ｃ，９１ｄの外側を通過するように配置する。この際、アルミニウム蒸着フィルム３１のアルミニウム層２３を内側に（すなわち、４個の固定ローラー９１ａ，９１ｂ，９１ｃ，９１ｄと接触することができるように）、かつポリエステル製誘電体フィルム層４３が外側になるように（すなわち、固定ローラー９１ａと固定ローラー９１ｂとの間を通過するアルミニウム蒸着フィルム３１のポリエステル製誘電体フィルム層４３と、円柱状の電極２２の表面に担持される誘電体層４２とが対向するように）配置する。

【００５９】

一方、その表面に誘電体層４２を担持する電極２２は、固定ローラー９１ａから固定ローラー９１ｂまでの間の全領域で、エンドレスベルト状アルミニウム蒸着フィルム３１と誘電体層４２とが連続的に面接触するように配置する。なお、本態様においては、必ずしも固定ローラー９１ａから固定ローラー９１ｂまでの間の全領域で面接触する必要はなく、エンドレスベルト状アルミニウム蒸着フィルム３１と電極２２との距離を調整することによって、固定ローラー９１ａから固定ローラー９１ｂまでの間の少なくとも一部の領域と誘電体層４２とが接触していればよい。

【００６０】

電極２２は、その円柱中心軸を回転軸としてそれ自体が回転することができる。また、４個の固定ローラー９１ａ，９１ｂ，９１ｃ，９１ｄも、その円柱中心軸を回転軸としてそれ自体が回転することができるので、その外側に配置したアルミニウム蒸着フィルム３１は一方向（例えば、矢印Ｂで示す方向）に移行することができる。アルミニウム蒸着フィルム３１のアルミニウム層２３を交流電源５１に接続し、電極２２をアースする。図４に示す態様は、アルミニウム層２３に交流電源５１を接続し、電極２２をアースするものであるが、逆に、電極２２に交流電源５１を接続し、アルミニウム蒸着フィルム３１をアースしてもよい。

【００６１】

表面改質補助剤を担持する非導電性多孔質体１１は、固定ローラー９１ａ及び電極２２の上流に設けた移送手段（例えば、一対の送出ローラー８１ａ，８１ｂ）によって、電極２２の表面上に担持された誘電体層４２と固定ローラー９１ａとの間に、矢印Ａで示す方向

に所定速度で連続的に供給され、一方の表面を電極２２に担持される誘電体層４２と連続的に接触し、同時にそれとは反対の表面をポリエステル製誘電体フィルム層４３と連続的に接触しながら、誘電体層４２と固定ローラー９１ｂとの間を通過する。誘電体層４２と固定ローラー９１ｂとの間を通過した非導電性多孔質体１１は、固定ローラー９１ｂ及び電極２２の下流に設けた移送手段（例えば、一対の送出ローラー８２ａ，８２ｂ）によって、所定速度で連続的に移送される。非導電性多孔質体１１を移送する駆動力を供給する駆動手段（例えば、モータ）は、前記の固定ローラー、送出ローラー及び／又は回転自在な電極に連結することができる。

【００６２】

図４に示す態様においても、図３に示す態様と同様にして非導電性多孔質体１１の総表面処理を連続的に行なうことができる。図４に示す態様は、図３に示す態様よりも更に放電面積が大きいので、処理効果を高め、処理速度を上げることができる。

また、図４に示す態様においても、図３に示す態様と同様に、開放系又は閉鎖系で実施することができる。

なお、図４に示す態様で用いることのできる電極層と誘電体層とのベルト状積層体としては、ベルト状アルミニウム蒸着フィルムの他に、前記ベルト状積層体の電極としては、例えば、金属箔、金属シート、又は導電性物質を含む導電性樹脂シートなどを挙げることができ、前記ベルト状積層体の誘電体としては、例えば、樹脂フィルム、樹脂シート、又はゴムシートなどを挙げることができ、それらを適宜積層して使用することができる。また、当然、アルミニウム以外の金属蒸着フィルムを用いることもできる。

【００６３】

１組の電極及び誘電体層として、平板状の電極２２及び誘電性搬送体４４ａを用いる本発明方法における放電処理工程の更に別の態様を図５に示す。

所定の間隔を隔てて配置される一対の搬送体駆動ローラー９２ａ，９２ｂにより、一定方向（矢印Ａで示す方向）に非導電性多孔質体１１を搬送することができる誘電体からなる誘電性搬送体４４ａと、その誘電性搬送体４４ａの表面に沿って所定の間隔を設けて平行に配置する５個の円柱状の電極２１（非導電性多孔質体１１の流れ方向の上流側から２１ａ，２１ｂ，２１ｃ，２１ｄ，及び２１ｅと称することがある）とを、対向するように配置する。５個の電極２１ａ～２１ｅは、それぞれ、誘電体層４１ａ～４１ｅ（以下、併せて誘電体層４１と称することがある）で覆われている。

【００６４】

電極２１は、その円柱中心軸を回転軸としてそれ自体が回転することができるものであっても、回転せずに固定されているものであってもよく、非導電性多孔質体と電極とが相対的に移動する際に、非導電性多孔質体の表面に傷をつけにくくなる点で、その円柱中心軸を回転軸としてそれ自体が回転することができる電極であることが好ましい。誘電性搬送体４４ａに対して、電極２１の反対側に電極２１と対向するように平板状電極などからなる電極２２を配置する。

【００６５】

５個の電極２１ａ～２１ｅを１個の共通の交流電源５１に接続し、電極２２をアースする。図５に示す態様は、５個の電極２１ａ～２１ｅを１個の共通の交流電源５１に接続し、５個の電極２１ａ～２１ｅのすべてに同一の交流高電圧を印加するものであるが、異なる電極を異なる交流電源に接続することによって、異なる交流高電圧を各電極に印加することもできる。また、図５に示す態様は、５個の電極２１ａ～２１ｅに共通の交流電源５１を接続し、電極２２をアースするものであるが、逆に、電極２２に交流電源を接続し、５個の電極２１ａ～２１ｅをアースしてもよい。

【００６６】

表面改質補助剤を担持する非導電性多孔質体１１は、電極２１及び電極２２の上流に設けた移送手段（例えば、一対の送出ローラー８１ａ，８１ｂ）によって誘電性搬送体４４ａ上に移送され、その誘電性搬送体４４ａにより電極２１ａと電極２２との間に矢印Ａで示す方向に所定速度で連続的に供給され、一方の表面を誘電性搬送体４４ａと常時接触し、

同時にそれとは反対の表面を５個の誘電体４１ａ，４１ｂ，４１ｃ，４１ｄ，４１ｅと順次接触しながら、電極２１ｅと電極２２との間を通過する。電極２１ｅと電極２２との間を通過した非導電性多孔質体１１は、誘電性搬送体４４ａ上を移送され、電極２１及び電極２２の下流に設けた移送手段（例えば、一対の送出ローラー８２ａ，８２ｂ）によって、所定速度で連続的に移送される。非導電性多孔質体１１を移送する駆動力を供給する駆動手段（例えば、モータ）は、前記の搬送体駆動ローラー、送出ローラー、及び／又は回転自在な電極に連結することができる。

【００６７】

図５に示す態様においても、図３に示す態様と同様にして非導電性多孔質体１１の総表面処理を連続的に行なうことができる。この態様では、誘電性搬送体を使用することによって、通常の平板状電極を誘起電極として用いることができる。図５に示す態様は、図３に示す態様と同様に、開放系又は閉鎖系で実施することができる。

図５に示す態様では、電極と誘電体層との組合せとして、平板状の電極２２と誘電性搬送体４４ａとの組合せ、５組の電極２１ａ～２１ｅと誘電体層４１ａ～４１ｅとの組合せを用いているが、そのいずれか一方、又は両方に代えて、図４に示す電極層と誘電体層とのベルト状積層体を使用することができる。

【００６８】

図５に示す平板状の電極２２及び誘電性搬送体４４ａの組合せに代えて、電極層と誘電体層とのベルト状積層体を使用する態様を図６に示す。図６に示す態様では、ポリエステル製誘電体フィルム層４４、アルミニウム層２３、及び搬送体４３からなる三層積層体を用いる。前記三層積層体は、アルミニウム層２３及びポリエステル製誘電体フィルム層４４からなるアルミニウム蒸着フィルムと、搬送体４３とを積層することにより調製することができる。このポリエステル製誘電体フィルム層４４を、一方の面でアルミニウム層２３と接触させ、同時に、非導電性多孔質体１１と接触させる。この態様では、アルミニウム層２３とポリエステル製誘電体フィルム層４４とからなる二層積層体を用いることもできるが、搬送体４３が、電極層としてのアルミニウム層２３の耐久性を向上させることができる。

【００６９】

誘電体層として、誘電体層の非導電性多孔質体への対向表面全体が多孔質誘電体層からなる誘電体層、すなわち、非導電性多孔質体への対向表面側の多孔質誘電体層と、電極側の非多孔質誘電体層とからなる誘電体層を用いた本発明方法における放電処理工程の別の態様を図７に示す。

図７に示すように、平板状電極などからなる一対の電極２１，２２を対向するように配置する。第１電極である電極２１は、その対向表面側に誘電体層４５を担持し、誘電体層４５は、電極２１の側の非多孔質誘電体層４６と、対向表面側の多孔質誘電体層４７とからなる。第２電極である電極２２は、その対向表面側に非多孔質誘電体層４２を担持する。

【００７０】

両電極２１，２２のいずれとも接触しないが、多孔質誘電体層４７及び非多孔質誘電体層４２のそれぞれと外側表面が直接接触するように、多孔質誘電体層４７と非多孔質誘電体層４２との間に、表面改質補助剤を担持する非導電性多孔質体１１を配置する。この際に、電極２１と電極２２とを、適当な圧力で押圧することにより、多孔質誘電体層４７と非導電性多孔質体１１との間、及び非導電性多孔質体１１と非多孔質誘電体層４２との間に、実質的に空間（隙間）が形成されないように面接触させる。誘電体層と非導電性多孔質体との間に空間が形成されると、放電が均一に発生しなくなり、非導電性多孔質体に穴があくことがある。

一方の電極、例えば、電極２１を交流電源５１に接続し、他方の電極、例えば、電極２２をアースする。電極２２に交流電源５１を接続し、他方の電極２１をアースしてもよい。

【００７１】

交流電源５１から交流高電圧を印加すると、被処理体である非導電性多孔質体１１の内部空隙だけでなく、多孔質誘電体層４７の内部空隙でも放電が起こり、プラズマが生成され

る。非導電性多孔質体１１の内部空隙で発生したプラズマが、非導電性多孔質体の内側表面及び外側表面に作用すると同時に、多孔質誘電体層４７の内部空隙で発生したプラズマも、非導電性多孔質体の内側表面及び外側表面に作用し、非導電性多孔質体１１の総表面の改質が行なわれる。
なお、このときには、非導電性多孔質体１１の外側表面の内、多孔質誘電体層４７と接している箇所は、理論的には、多孔質誘電体層４７の内部空隙で発生したプラズマによって、改質されない。しかし、実際には、接触点は外側表面の面積と比べて非常に小さい面積であるため、実質的にはすべての外側表面が処理されているものと言うことができる。
【００７２】
本発明方法における放電処理工程においては、誘電体層の両方を、その対向表面側表面の少なくとも一部に多孔質誘電体部分を含む誘電体層に代えることができる。また、図２～図６に示す態様においても、誘電体層の一方又は両方を、その対向表面側表面の少なくとも一部に多孔質誘電体部分を含む誘電体層に代えることができる。
【００７３】
【実施例】
以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。
実施例１：ポリエチレングリコール水溶液を用いた総表面処理
被処理体としては、ポリプロピレン／ポリエチレン分割繊維を湿式抄造した後、水流絡合処理により分割繊維を分割させると共に、絡合させた不織布（幅＝１８０ｍｍ，長さ＝３５０ｍｍ，厚さ＝０．３ｍｍ，空隙率＝８０％，平均孔径＝９μｍ，通気度＝１５．３ｍｌ／ｃｍ^2　・秒）を用いた。
放電処理は、図１に示す装置と同様の装置を用いて実施した。すなわち、平板状ステンレススチール製電極２１，２２（幅＝１５０ｍｍ，長さ＝３００ｍｍ）上に、テフロンシートからなる誘電体層４１，４２（幅１８０ｍｍ，長さ＝３５０ｍｍ，厚さ＝０．１ｍｍ）を担持させた。前記誘電体層４１，４２の間に、前記不織布を挟み、電極２１，２２にインパルス電源５１から８００Ｗの交流（周波数＝１２．５ＫＨｚ，電圧＝３ＫＶｐ，電流＝１３０ｍＡ）を１分間印加することにより、大気中で放電処理（以下、予備的放電処理と称することがある）を実施した。
得られた不織布を、８％ポリエチレングリコール（分子量＝１０００）水溶液中に浸漬した。水溶液中から不織布を引き上げ、不織布の処理前の重量に対して３倍量のポリエチレングリコール水溶液が付着するように、適当な力で不織布を絞った後、６０℃で乾燥させた。
前記予備的放電処理と同じ条件で、再び放電処理を実施した後、不織布の洗浄処理（６０℃の温水により３０分間洗浄）を２回繰り返し、得られた不織布の重量を測定したところ、重量が６％増加した。
【００７４】
実施例２：ポリエチレングリコールのエタノール溶液を用いた総表面処理
予備的放電処理を実施しないこと、及び８％ポリエチレングリコール水溶液の代わりに８％ポリエチレングリコールのエタノール溶液を使用すること以外は、前記実施例１と同様の操作を繰り返した。
【００７５】
実施例３：ポリプロピレングリコール水溶液を用いた総表面処理
８％ポリエチレングリコール水溶液の代わりに８％ポリプロピレングリコール（分子量＝４００）水溶液を使用すること以外は、前記実施例１と同様の操作を繰り返した。
【００７６】
実施例４：熱水処理に対する耐久性評価
前記実施例１～３で得られた不織布、すなわち、本発明方法により処理した不織布、及び総表面処理を実施していない不織布（コントロール）を、１００℃の熱水中に１時間浸漬した後に、幅２．５ｃｍに裁断し、この裁断した長尺状サンプルの一方の端部（一端から

１ｃｍ）を水中に１分間浸漬した後の吸水高さを測定した。熱水処理を実施した後の結果を、熱水処理を実施する前の結果と併せて、表１に示す。本発明方法により得られた不織布は、熱水中に浸漬する熱処理によってもその親水性の効果が保持されていた。

【００７７】

【表１】

不織布	熱水処理後	熱水処理前
実施例１で得られた不織布	５．３ｃｍ	５．０ｃｍ
実施例２で得られた不織布	４．８ｃｍ	４．８ｃｍ
実施例３で得られた不織布	５．９ｃｍ	５．８ｃｍ
コントロール不織布	０　ｃｍ	０　ｃｍ

【００７８】

実施例５：乾熱処理に対する耐久性評価

前記実施例１～３で得られた不織布を、１００℃で１時間乾熱処理した後に、幅２．５ｃｍに裁断し、この裁断した長尺状サンプルの一方の端部（一端から１ｃｍ）を水中に１分間浸漬した後の吸水高さを測定した。乾熱処理を実施した後の結果を、乾熱処理を実施する前の結果と併せて、表２に示す。本発明方法により得られた不織布は、乾熱処理によってもその親水性の効果が保持されていた。

【００７９】

【表２】

不織布	乾熱処理後	乾熱処理前
実施例１で得られた不織布	５．１ｃｍ	５．０ｃｍ
実施例２で得られた不織布	４．４ｃｍ	４．８ｃｍ
実施例３で得られた不織布	５．８ｃｍ	５．８ｃｍ
コントロール不織布	０　ｃｍ	０　ｃｍ

【００８０】

実施例６：電池寿命の評価

アルカリ電池用セパレータとして、前記実施例１で得られた不織布シートを、正極として水酸化ニッケルを発泡ニッケル支持体に充填したものを、負極として水素吸蔵合金（メッシュメタル$MmNi_5$　型）を発泡ニッケル支持体に充填したものを、そして、電解液として７．２Ｎ水酸化カリウム／１．０Ｎ水酸化リチウム水溶液５ｇをそれぞれ使用して、円筒型ペースト・ペースト式密閉ニッケル水素電池（電池容量＝１７５０ｍＡｈ）を作製した。セパレータとして用いた前記実施例１で得られた不織布は、電解液吸収性が良好で、電池作製における作業性に優れていた。

２０℃恒温槽中で、前記の電池を、５９０ｍＡｈで４時間充電し（０．３Ｃ，理論容量に対して１２０％）、終止電圧１Ｖになるまで５９０ｍＡｈで放電することからなる充放電操作を１サイクルとして、電池活性用充放電を５サイクル実施した。

電池活性用充放電を５サイクル実施した電池を用いて、２０℃恒温槽中で、１７５０ｍＡｈで１．５時間充電し（１．０Ｃ，理論容量に対して１５０％）、終止電圧０．８Ｖになるまで１７５０ｍＡｈで放電することからなる充放電操作を１サイクルとする寿命試験を実施した。

【００８１】

各サイクル終了後の電池放電容量を図８に、各サイクルにおける充電平均電圧を図９にそれぞれ示す。図８から明らかなように、充放電操作を４５０サイクル実施しても、放電容量の低下が見られなかった。また、図９から明らかなように、充電電圧の上昇が少なかっ

たので、内部抵抗の上昇が少ない（すなわち、セパレータの液枯れが少ない）ものと考えられる。本発明方法で処理した不織布をセパレータとして用いることにより、サイクル寿命の長い電池を作製することができる。

【００８２】

【発明の効果】

本発明方法によれば、非導電性多孔質体の総表面に、耐久性に優れた表面改質を施すことができる。また、本発明方法によれば、大気圧で総表面処理を実施することができ、スパーク放電等による被処理体の損傷、又は処理むらなどが起こりにくく、連続的に被処理体の総表面処理を行なうことが可能である。

更にまた、本発明方法によれば、非導電性多孔質体は、一対の電極に挟まれた部分の総表面のみが実質的に処理されるので、電極の一方を平板状電極とし、電極のもう一方を所望の形状の電極、例えば、網状電極又は線状電極とすることにより、所望の形状と同じパターンに、被処理体の表面を選択的に処理することができる。

本発明は、非導電性の有機材料からなる繊維質型多孔質体の処理に適用することができ、特にはアルカリ電池用セパレータ、貼布材用基布、又は加湿用基材として使用することのできる不織布シートの処理に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明方法における放電処理工程の基本的原理を模式的に示す断面図である。

【図２】本発明方法における放電処理工程の一態様を模式的に示す斜視図である。

【図３】本発明方法における放電処理工程の別の一態様を模式的に示す断面図である。

【図４】本発明方法における放電処理工程の更に別の一態様を模式的に示す断面図である。

【図５】本発明方法における放電処理工程の更に別の一態様を模式的に示す断面図である。

【図６】本発明方法における放電処理工程の更に別の一態様を模式的に示す断面図である。

【図７】本発明方法における放電処理工程の更に別の一態様を模式的に示す断面図である。

【図８】本発明方法により製造したアルカリ電池用セパレータを用いたニッケル水素電池の寿命試験における電池放電容量のサイクル変化を示すグラフである。

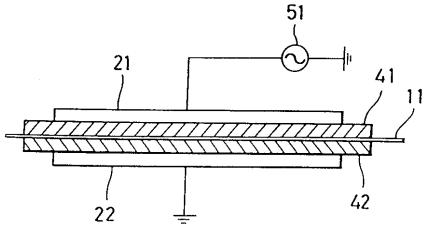
【図９】本発明方法により製造したアルカリ電池用セパレータを用いたニッケル水素電池の寿命試験における充電平均電圧のサイクル変化を示すグラフである。

【図１０】本発明方法において使用することのできるパルス波の形状を示す説明図である。

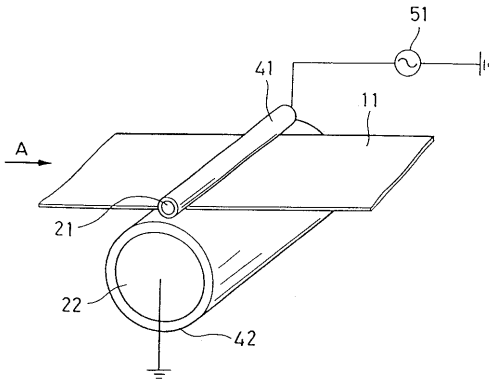
【符号の説明】

１１・・非導電性多孔質体；２１，２２・・電極；２３・・アルミニウム層；
３１・・アルミニウム蒸着フィルム；４１，４２・・非多孔質誘電体層；
４３・・搬送体；４４・・ポリエステル製誘電体フィルム層；
４４ａ・・誘電性搬送体；４５・・誘電体層；４６・・非多孔質誘電体層；
４７・・多孔質誘電体層；５１・・交流電源；
８１ａ，８１ｂ，８２ａ，８２ｂ・・送出ローラー；
９１ａ，９１ｂ，９１ｃ，９１ｄ・・固定ローラー；
９２ａ，９２ｂ・・ローラー。

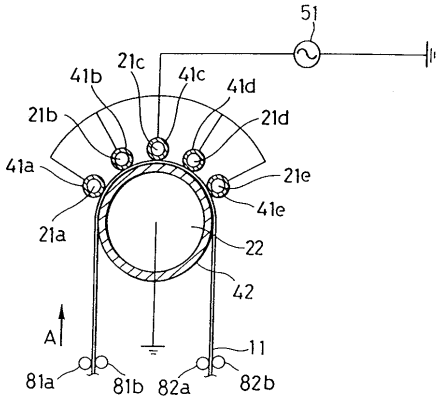
【図１】



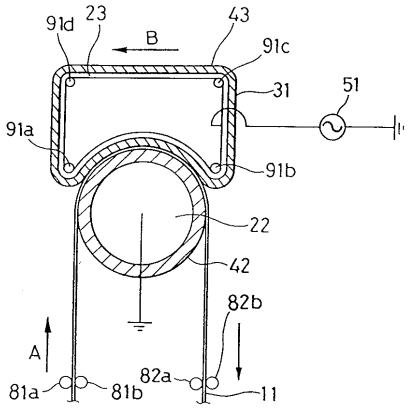
【図２】



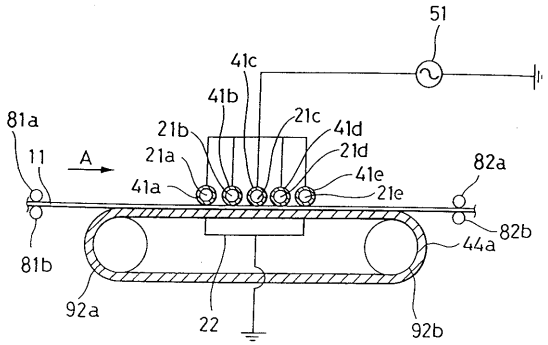
【図３】



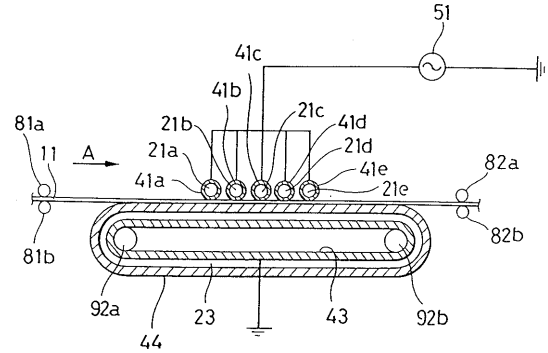
【図４】



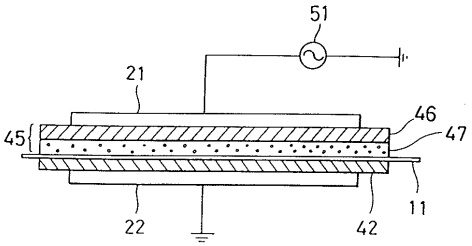
【図５】



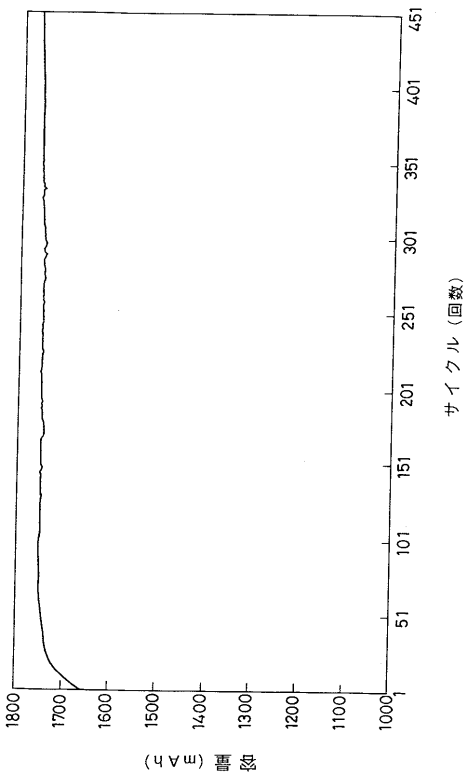
【図６】



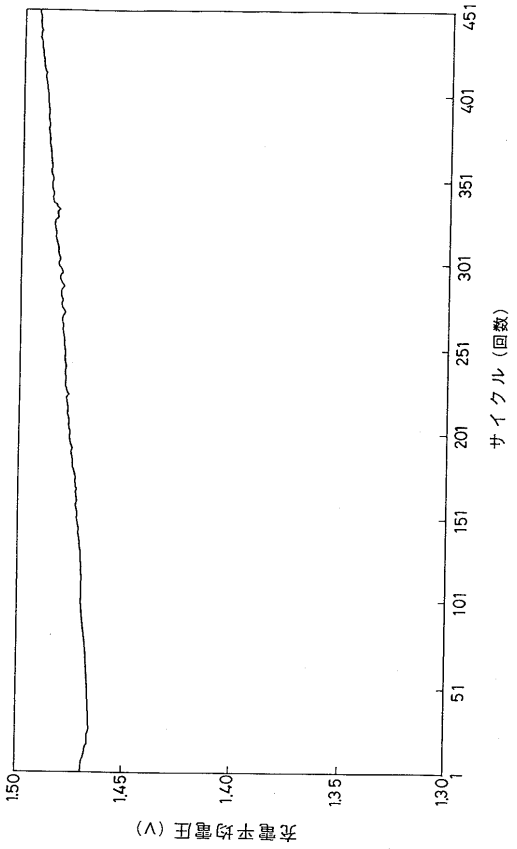
【図７】



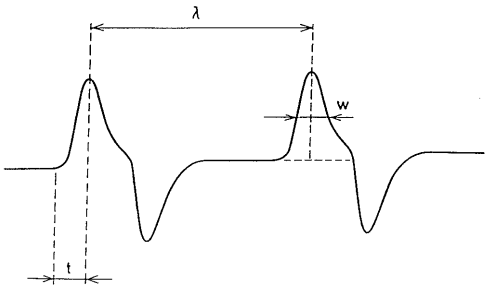
【図８】


容量（mAh）
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
サイクル（回数）
1
51
101
151
201
251
301
351
401
451

【図９】


充電平均電圧（V）
1.50
1.45
1.40
1.35
1.30
サイクル（回数）
1
51
101
151
201
251
301
351
401
451

【図１０】


λ
w
t

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－３３７６７５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３２３２３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２５９６７３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B01J 19/08
C08J 7/00
C08J 9/36
D06M 10/00