

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年1月5日 (05.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/001528 A1

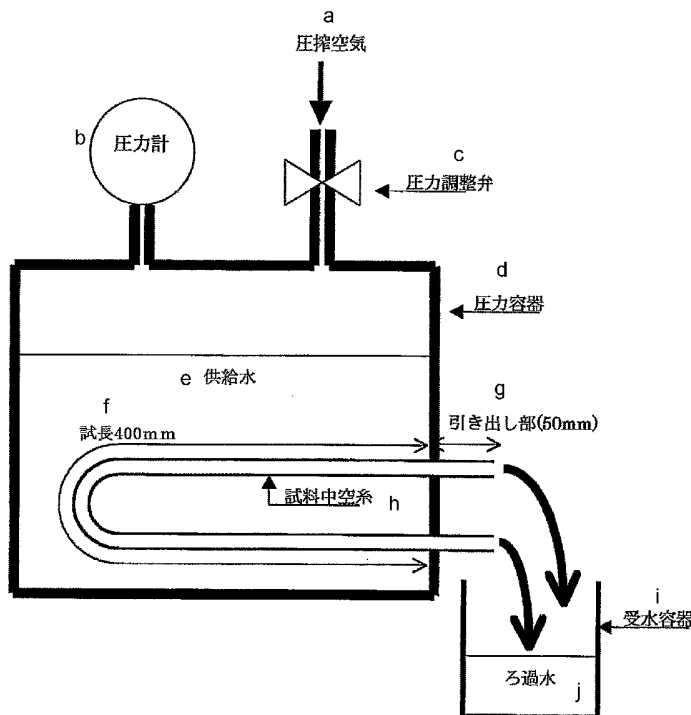
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01D 71/34, 69/08, 71/38, C02F 1/44
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012262
- (22) 国際出願日: 2005年6月27日 (27.06.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-190060 2004年6月28日 (28.06.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 多田 靖浩 (TADA,

Yasuhiro) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県 新治郡 玉里村 大字上玉里 18-13 株式会社クレハ 包装材料研究所内 Ibaraki (JP). 谷口 慎吾 (TANIGUCHI, Shingo) [JP/JP]; 〒974-8686 福島県 いわき市 錦町落合 16 番地 株式会社クレハ 総合研究所内 Fukushima (JP). 日野 雅之 (HINO, Masayuki) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県 新治郡 玉里村 大字上玉里 18-13 株式会社クレハ 包装材料研究所内 Ibaraki (JP). 高橋 健夫 (TAKAHASHI, Takeo) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県 新治郡 玉里村 大字上玉里 18-13 株式会社クレハ 包装材料研究所内 Ibaraki (JP). 鈴木 賢一 (SUZUKI, Kenichi) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県 新治郡 玉里村 大字上玉里 18-13 株式会社クレハ 包装材料研究所内 Ibaraki (JP). 水野 斌也 (MIZUNO, Toshiya) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県 新治郡 玉里村 大字上玉里 18-13 株式会社クレハ 包装材料研究所内 Ibaraki (JP).

[続葉有]

(54) Title: POROUS MEMBRANE FOR WATER TREATMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 水処理用多孔質膜及びその製造方法



- a COMPRESSED AIR
- b PRESSURE GAUGE
- c PRESSURE REGULATING VALVE
- d PRESSURE VESSEL
- e FEED WATER
- f SAMPLE LENGTH, 400 mm
- g DISCHARGE PART (50 mm)
- h HOLLOW FIBER SAMPLE
- i WATER RECEIVER
- j FILTERED WATER

(57) Abstract: A porous membrane for water treatment which is made of a resin composition comprising 100 parts by weight of a polyvinylidene fluoride resin and 5-13 parts by weight of a polyvinyl alcohol polymer having a degree of saponification of 10-80 mol%, characterized by having a tension in penetration/wetting of 38-72 mN/m, a tensile strength of 7-20 MPa, and excellent mechanical strength and wettability. With the porous membrane for water treatment, which comprises a polyvinylidene fluoride resin as the main component, the treatment of a raw water (river water, industrial wastewater, etc.) can be efficiently conducted. The porous membrane for watertreatment is produced by melt-extruding a composition comprising a polyvinylidene fluoride resin, a polyvinyl alcohol polymer, a plasticizer, and a solvent and removing the plasticizer and solvent from the extrudate by extraction.

(57) 要約: 本発明の水処理用多孔質膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部、ケン化度が10~80モル%であるポリビニルアルコール系ポリマー5~13重量部の樹脂組成物からなり、浸透ぬれ張力が38~72mN/mであり、

且つ引張強度が7~20MPaであり、優れた機械的強度とぬれ性に特徴を有する、特に原水(河川水や工業廃水等)の水処理を効率よく行うことができるポリフッ化ビニリデン系樹脂を主体とした水処理用多孔質膜であり、ポリフッ

[続葉有]

WO 2006/001528 A1



(74) 代理人: 長濱 範明 (NAGAHAMA, Noriaki); 〒1040028  
東京都中央区八重洲 2-10-10 ムラキビル8階  
長濱国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護  
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

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。

## 明 細 書

## 水処理用多孔質膜及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主体としてなる水処理用多孔質膜及びその製造方法に関する。更に詳しくは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂及びポリビニルアルコール系ポリマーからなり、長期間の使用に耐える水処理用多孔質膜及びその製造方法に関する。

## 背景技術

ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、耐候性、耐薬品性、強度等に優れているため、分離用多孔質膜への応用が検討されてきた。しかしながら、優れた特性を有する反面、多孔質膜の分離性能を向上させるあまり、あるいは狭い孔径分布を達成するあまり、機械的強度が満足されない欠点があった。更に、水処理などへの用途としては、親水性を有することが、強く求められている。ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主体とする親水性多孔質膜については、種々検討され提案がなされている。

特開平5-23557号公報は、ポリフッ化ビニリデン系ポリマーとポリ酢酸ビニルを混和溶解した溶液により製膜し、その後、膜中のポリ酢酸ビニルをケン化度10モル%以上100モル%未満に部分ケン化したポリ酢酸ビニル、あるいはケン化度100%のポリビニルアルコールにケン化した親水性耐熱膜の製法を開示している。

特開昭54-17978号公報は、フッ素樹脂多孔性構造物の多孔性空間にポリビニルアルコール水溶液を含浸させ、熱処理によりポリビニルアルコールの一部を水不溶性に、一部を水に溶解し得る無定形の性質を持続させ、ポリビニルアルコー

ルの1分子としたときには水に対して膨潤するだけで、もはや溶解性はなくなる状態にして、親水性を持たせた親水化多孔性複合構造物を開示している。

特開昭55-102635号公報は、フッ化ビニリデン重合体と全重合体当たり約35から約85重量%の酢酸ビニル重合体とを含む溶液から多孔質膜を製膜後、加水分解し酢酸基を水酸基に転化して、親水性ポリフッ化ビニリデン-ポリビニルアルコールアロイの微孔性膜を得ることを記載している。

特開昭61-257203号公報は、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体が、ポリフッ化ビニリデンに対して重量比で10~50%含有されているポリフッ化ビニリデン、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体及び両者に共通な溶媒との混合ポリマードープを基板上にキャストし、該溶媒と親和性を有し、かつ少なくとも疎水性のポリマーに対して非溶媒となる凝固用溶剤に該混合ポリマードープを接触させて、ポリマードープ中より溶媒を除去させ、その後凝固用溶剤を該ゲルから除去することにより得た親水性多孔質膜を記載している。

これらの先行技術は各々特徴を有しているが、更なる性能の向上が要望されている。

## 発明の開示

本発明は、優れた機械的強度とぬれ性に特徴を有する、特に原水（河川水や工業廃水等）の水処理を効率よく行うことができるポリフッ化ビニリデン系樹脂を主体とした水処理用多孔質膜を提供するものである。

本発明者らは、前記課題を解決するために検討した結果、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系ポリマー、可塑剤及び溶媒からなる混合組成物を溶融押出し、水冷した押出物から可塑剤と溶媒を抽出することにより得られる多孔質膜が高い機械的強度を有し、水に対するぬれ性に起因すると考えられるフラックス維持率の向上等を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の第1は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部、ケン化度

が10～80モル%であるポリビニルアルコール系ポリマー5～13重量部の樹脂組成物からなり、浸透ぬれ張力が38～72mN/mであり、且つ引張強度が7～20MPaである水処理用多孔質膜を提供する。

本発明の第2は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が、重量平均分子量が15万～60万である第1のポリフッ化ビニリデン系樹脂25～98重量%と重量平均分子量が40万～120万である第2のポリフッ化ビニリデン系樹脂2～75重量%（両者の合計は100重量%）とからなり、且つ第2のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量/第1のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量の比が1.2～8.0である前記発明の水処理用多孔質膜を提供する。

本発明の第3は、延伸されている前記第1又は第2の発明の水処理用多孔質膜を提供する。

本発明の第4は、中空糸状である前記第1～3のいずれかの発明の水処理用多孔質膜を提供する。

本発明の第5は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部、ケン化度が10～80モル%であるポリビニルアルコール系ポリマー5～13重量部、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と該ポリビニルアルコール系ポリマーの合計100重量部に対して、可塑剤70～240重量部及び溶媒5～80重量部からなる混合組成物を溶融押出し、押出し物から可塑剤及び溶媒を抽出する前記第1～4のいずれかの発明の水処理用多孔質膜の製造方法を提供する。

本発明の第6は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が、重量平均分子量が15万～60万である第1のポリフッ化ビニリデン系樹脂25～98重量%と重量平均分子量が40万～120万である第2のポリフッ化ビニリデン系樹脂2～75重量%（両者の合計は100重量%）とからなり、且つ第2のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量/第1のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量の比が1.2～8.0である前記5の発明の水処理用多孔質膜の製造方法を提供する。

本発明は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなり、機械的強度、膜としての浸透ぬれ張力が高く、水処理膜として使用した場合に1. 優れた耐薬品性、2. 高い耐久性、3. 優れた耐汚染性により長期間の使用に耐える水処理用多孔質膜を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、フラックス維持率測定装置の側面概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる親水性を有する多孔質膜、及びその製造方法について順次説明する。

本発明において、主たる膜原料は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂（以下、P V D Fと略称することもある）である。ポリフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンの単独重合体の他、フッ化ビニリデンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体あるいはこれらの混合物が用いられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル等の一種又は二種以上を用いることができる。ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、構成単位としてフッ化ビニリデンを70モル%以上含むことが好ましい。なかでも機械的強度の高さからフッ化ビニリデン100モル%からなる単独重合体を用いることが好ましい。

前記のフッ化ビニリデン成分の割合が70モル%以上のP V D Fは、懸濁重合により得たものが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、重量平均分子量が15万～60万である第1のポリフッ化ビニリデン系樹脂（P V D F-I）を25～98重量%、更には70～97重量%を含有し、重量平均分子量が40万～120万である第2のポリフッ化ビニリデン系樹脂（P V D F-II）を2～75重量%（両者の合計100重量%）、更には3～30重量%と、且つP V D F-I

IIの重量平均分子量/PVDF-Iの重量平均分子量の比が好ましくは1.2~8.0、更に好ましくは1.5~8.0、最も好ましくは2.0~8.0である混合物を主たる膜原料として用いることが好ましい。PVDF-IIが2重量%未満または75重量%超であると球状結晶が生成して透水性の低下、機械的強度の低下、延伸性の低下を招く恐れがある。上記重量平均分子量比が1.2未満では球状結晶の生成を十分に抑制できず、8.0を超えると均一に混合させることが困難になる。

本発明で用いるPVDFは、未架橋であることが後述する組成物の溶融押出しの容易化のために好ましく、又、その融点は、160~220℃であることが好ましく、より好ましくは170~180℃、更に好ましくは172~178℃である。160℃未満では、生成する多孔質膜の耐熱変形性が不十分となりがちであり、220℃を超えると、溶融混合性が低下し、均一な膜形成が難しくなる。尚、混合して用いるPVDFであっても融点は上記の範囲であることが好ましい。

融点は示差走査熱量計(DSC)により測定される樹脂の結晶の溶融に伴う吸熱のピーク温度を意味する。上記PVDFに、ポリビニルアルコール系ポリマー、可塑剤および溶媒を加えて、水処理用多孔質膜形成用の原料混合組成物を形成する。

本発明で用いるポリビニルアルコール系ポリマー(「PVA」と略記することもある)は、ポリビニルエステルまたはその変性物の部分ケン化物を云う。ここでビニルエステル単位としては、例えば、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリル酸ビニル、パーサチック酸ビニル等に由来するビニルエステル単位が挙げられるが、これらの中でも工業的には、酢酸ビニル単位が好ましい。これらのものは重合度、ケン化度など品質面で安定した市販品が入手利用できる。ケン化度は10~80%、好ましくは20~60%、更に好ましくは30~50%である。平均重合度は好ましくは50~3500、より好ましくは50~3000、最も好ましくは10

0～2500である。ポリビニルアルコール系ポリマーの使用量は、PVDF 100重量部に対して5～13重量部、好ましくは6～12重量部、更に好ましくは8～11重量部である。ポリビニルアルコール系ポリマーが少なすぎるとぬれ性が発現せず膜の目詰まりによる透水性低下を生じ易くなり水の浸透が損なわれ、ポリビニルアルコール系ポリマーが多すぎるとPVDF本来の耐薬品性、機械的強度が損なわれ、さらに延伸性が低下するため透水性を改善するための延伸を行うことが困難となる。

特に、末端にイオン性基を有するポリビニルアルコール系ポリマーが好ましい。例えば、特許第2826194号公報に開示された末端にイオン性基を有するポリビニルエステル系ポリマー（但し、カチオン基を有するポリビニルエステル系重合体を除く）をケン化して得られるポリビニルアルコール系ポリマー、或いは特許第3150304号公報に開示された片末端にイオン性基を有する重合度50～3000のポリビニルアルコール系ポリマーが挙げられる。ポリビニルアルコール系ポリマーは高ケン化度であるほど水との親和性が大きい、（1）同時に水溶性を示すようになること、（2）PVDFとの親和性が低下するため均一に分散し難いこと、等の問題を生じ易い。一方、低ケン化度であるとPVDF膜中に均一に微分散することができるが、ぬれ性の付与効果が充分でなく、必要なぬれ性を得るためにはポリビニルアルコール系ポリマーの添加量を増やす必要があり、前述したようにPVDF膜本来の特性が損なわれる恐れがある。

ところが、上記の末端にイオン性基を有するポリビニルアルコール系ポリマーは比較的低ケン化度であってもぬれ性の付与効果が大きいことが本発明者らの検討によりわかった。即ち、該ポリビニルアルコール系ポリマーはPVDF膜中への分散性に優れ、且つ水不溶性でありながらぬれ性の付与効果が大きい、PVDF膜本来の特性を実質的に損なわない比較的小さい添加量で、水処理用膜として用いたときに目詰まりに対する耐性を顕著に改善できる。

本発明で用いられる可塑剤は、一般に知られている可塑剤を用いることができ



る。特に、二塩基酸とグリコールからなる脂肪族系ポリエステルが好ましい。例えば、アジピン酸-プロピレングリコール系、アジピン酸-1,3-ブチレングリコール系等のアジピン酸系ポリエステル；セバシン酸-プロピレングリコール系等のセバシン酸系ポリエステル；アゼライン酸-プロピレングリコール系、アゼライン酸-1,3-ブチレングリコール系等のアゼライン酸系ポリエステル等が好適に用いられる。これらの可塑剤を用いることにより、多孔化工程すなわち可塑剤の抽出による多孔化を行う工程において、可塑剤とともに膜外に除去されるポリビニルアルコール系ポリマー量を極めて少量に抑えることができる。この理由は未だ完全には解明されていないが、ポリビニルアルコール系ポリマーは脂肪族系ポリエステルとは相溶性が無く、且つPVDFとは親和性が良好であるため、PVDF相に選択的に分布するからであると推定される。可塑剤はPVDFとPVAの合計100重量部に対して、好ましくは70~240重量部、更に好ましくは100~190重量部、最も好ましくは120~170重量部用いられる。可塑剤が少なすぎると空孔率が低くなり、水の浸透あるいは透水性が損なわれる。また、可塑剤が多すぎると空孔率が大きくなり過ぎるため、PVDFの機械的強度が損なわれる。

また、PVDFの溶媒としては、20~250℃の温度範囲でPVDFを溶解できる溶媒が用いられ、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、プロピレンカーボネート、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、ジメチルフタレート、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。なかでも高温度での安定性からN-メチルピロリドン(NMP)が好ましい。溶媒は、PVDFとPVAの合計100重量部に対して好ましくは5~80重量部、更に好ましくは8~60重量部、最も好ましくは15~40重量部用いられる。溶媒をこの範囲量使用することにより、PVDFと可塑剤を均一に混合でき、可塑剤の添加量に見合った空隙率が得られ、可塑剤の抽出

による効果的な空孔形成ができるので好ましい。可塑剤と溶媒の合計量はP V D FとP V Aの合計100重量部に対して100～250重量部、更には150～200重量部であることが、水処理用多孔質膜として適した膜構造を得るのに効果があるので好ましい。このうち溶媒の使用量は、可塑剤と溶媒の合計量の、好ましくは5～30重量%、更に好ましくは7～25重量%、最も好ましくは10～20重量%である。実際の製造に当たっては、例えば、可塑剤と溶媒は一緒にして熔融押出時に押出機の下流側から熔融樹脂に加える等の方法で添加する。

本発明の水処理用多孔質膜の製造方法について説明する。前記P V D FとP V Aの所定量を混合した混合樹脂をヘンシェルミキサーで混合しておき、これを二軸押出機の上流部に設けられた粉体供給部から供給し、下流側に設けられた液体供給部から可塑剤と溶媒の混合液を供給し、一般に、140～270℃、好ましくは180～230℃の温度で、押出機を通過して押出されるまでに均質混合物とされ中空ノズルあるいはT-ダイから中空糸状、又は平膜状に押出す（以下、特に断りのない場合は、主に中空糸状の製造を例として説明する）。

ノズルから押出された中空糸状溶融体は、冷却媒体中を通過することにより冷却・固化が行われ、その片面である外側面から冷却・固化される。T-ダイから押し出された平膜状物の場合は、表面温度を調節した冷却ドラムないしローラと接触させることにより冷却が行われる。

冷却媒体あるいは冷却ドラムの温度は好ましくは5～120℃とかなり広い温度範囲から選択可能であるが、更に好ましくは10～100℃、最も好ましくは30～80℃の範囲である。本発明では、熔融押出後の中空糸状物を水等の冷却媒体により冷却すると、冷媒に接した部分のP V D Fと可塑剤及び溶媒との相分離が起き、相分離した可塑剤部分が後の微細空孔となると共にP V D Fの結晶化が起こる。このとき（球状）結晶の成長速度が調整（抑制）され、その後の延伸に適した結晶特性の中空糸状物が得られるので、特定の分子量を有する少なくとも2種類のP V D Fからなる混合物を使用することが好ましい。球状結晶の生成

は、水の透過に対して障害となる他、球状粒子同士の界面で樹脂の接合が不十分であるため機械的強度および延伸性の低下を来す。溶融押出後の中空糸状物の冷媒に接している面から冷却され中空糸状物の厚み方向に緩やかに形成された結晶粒度分布（冷却面側が細かく、逆側が比較的粗くなる）が、機械的強度を向上させ、且つその後の延伸を円滑化させる。

冷却・固化された中空糸状物は、次いで抽出液浴中に導入され、可塑剤および溶媒を抽出除去される。抽出液としては、P V D Fを溶解せず、可塑剤や溶媒を溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、アルコール類ではメタノール、イソプロピルアルコールなど、塩素化炭化水素類ではジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタンなどの沸点が30～100℃程度の極性溶媒が適当である。可塑剤及び溶媒を抽出することにより多孔化する。中空糸の露出表面、細孔の内部表面ではP V D Fのマトリックス表面に存在するポリビニルアルコールによりぬれ性が付与される。

抽出後の中空糸状物は、延伸操作性の向上のために、熱処理して、結晶化度を増大させることが好ましい。熱処理条件は、好ましくは80～160℃で1秒から3600秒、更に好ましくは100～140℃で3秒から900秒である。次に、中空糸状物を延伸し、空孔率及び孔径の増大を行う。延伸は、一般に周速度の異なるローラー対などにより中空糸状物の長手方向への一軸延伸を行うことが好ましい。延伸倍率は、好ましくは1.2～4.0倍、更に好ましくは1.4～3.0倍程度である。

前記のようにして得られる本発明のP V D Fからなる水処理用多孔質膜を、溶離液により浸漬することが特に好ましい。この溶離液処理により、多孔質膜の特性を本質的に損なうことなく、その透水量を著しく増大させることができるからである。溶離液としては、アルカリ液、酸液または前述の可塑剤の抽出液が用いられる。上記溶離液処理により、多孔質膜の透水量が増大する理由は、必ずしも明らかではないが、延伸により拡開された微細孔壁に残存する可塑剤が露出し、

溶離液処理により効率的に除かれるためではないかと推察される。溶離液としてのアルカリおよび酸は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の可塑剤として用いられるポリエステルを分解して可溶化することによりその溶解・除去を促進する作用を有するものと解される。従って、アルカリ液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の強塩基の水または水／アルコール溶液でpHが12以上、より好ましくは13以上のものが好ましく用いられる。他方、酸液としては、塩酸、硫酸、リン酸などの強酸の水または水／アルコール溶液でpHが4以下、より好ましくは3以下、特に2以下のものが好ましく用いられる。

また、溶離液としては、前記の沸点が30～100℃の抽出液が用いられる。溶離液処理は、多孔質膜の収縮が起こらないように固定した状態で行われることが好ましい。

以上のようにして得られる本発明の水処理用多孔質膜は、引張強度としては、7～20MPa、好ましくは8～20MPaである。引張強度が7MPa未満では濾過運転中の水流またはエアスクラビング等の洗浄操作により破断する恐れがある。浸透ぬれ張力は、38～72mN/m、好ましくは42～72mN/mである。浸透ぬれ張力が38mN/m未満ではフラックス維持率に対する改善効果が小さい。72mN/mとは水100%で濡れるということであり、この値を超えることは理論上あり得ない。空孔率は好ましくは60～85%、更に好ましくは65～80%、最も好ましくは70～75%である。空孔率が60%未満であると、十分な透水量が得られず、逆に85%を超えると十分な機械的強度が得られない。破断伸度は、好ましくは20～100%、更に好ましくは25～80%である。破断強度が、20%未満であると、本発明の水処理用多孔質膜を中空糸状で用いる場合、水流またはエアスクラビング等で洗浄する際、中空糸が破断するおそれがある。延伸膜では通常、100%を超える破断伸度を有するものを得るのは困難である。純水フラックス（透水量）は好ましくは $20\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot 100\text{ kPa}$ 以上、更に好ましくは $30\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot 100\text{ kPa}$ 以

上である。膜の厚さは、好ましくは5～800 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは50～600 $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは150～500 $\mu\text{m}$ である。膜の厚さが5 $\mu\text{m}$ 未満では、機械的強度が不十分となり、濾過運転中に破断する恐れがある。膜の厚さが800 $\mu\text{m}$ を超えると濾過抵抗が増大して十分な透水量が得られない。

中空糸膜の場合は、その外径は好ましくは0.3～3mm程度、更に好ましくは1～3mm程度である。外径が0.3mm未満では、必然的に中空部を細くせざるを得ないため、中空部の圧力損失が増大し、有効糸長が短くなるため十分な透水量が得られず、外径が3mmを超えると容積効率（膜面積／容積の比）が低下する。

本発明の水処理用多孔質膜は、延伸されたもの、未延伸のもの共に用いることができる。

## 実施例

以下、実施例、比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものでない。

以下の測定値は、下記により測定した。

（重量平均分子量（ $M_w$ ）及び数平均分子量（ $M_n$ ））

日本分光社製のGPC装置「GPC-900」を用い、カラムに昭和電工社製の「Shodex KD-806」、プレカラムに「Shodex KD-G」、溶媒にN-メチルピロリドンを使用し、温度40 $^{\circ}\text{C}$ 、流量10ml／分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によりポリスチレン換算分子量として測定した。

（空孔率）

多孔質膜の長さ、並びに幅および厚さ（中空糸の場合は外径および内径）を測定して多孔質膜の見かけ体積 $V$ （ $\text{cm}^3$ ）を算出し、更に多孔質膜の重量 $W$ （g）を測定して次式より空孔率を求めた。

$$\text{空孔率}(\%) = (1 - W / (V \times \rho)) \times 100 \quad (1)$$

$\rho$  は、P V D F の比重 ( $= 1.78 \text{ g/cm}^3$ )

(透水量 (フラックス))

多孔質膜をエタノールに15分間浸漬し、次いで水に15分間浸漬して親水化した後、水温25℃、差圧100kPaにて測定した。多孔質膜が中空糸形状の場合、試長 (ろ過が行われる部分の長さ) を800mmとし、膜面積は外径に基づいて次式により計算した。

(単位:  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot 100 \text{ kPa}$ )

膜面積 ( $\text{m}^2$ ) = 外径  $\times \pi \times$  長さ

(平均孔径)

A S T M F 3 1 6 - 8 6 及び A S T M E 1 2 9 4 - 8 9 に準拠し、Porous Materials, Inc. 社製「パームポロメータCFP-200AEX」を用いてハーフトライ法により平均孔径を測定した。

(最大孔径)

A S T M F 3 1 6 - 8 6 及び A S T M E 1 2 9 4 - 8 9 に準拠し、Porous Materials, Inc. 社製「パームポロメータCFP-200AEX」を用いてバブルポイント法により最大孔径を測定した。試液はパーフルオロポリエステル (商品名「Galwick」) を用いた。

(引張強度および破断伸度)

引張試験機 (東洋ボールドウィン社製、「RTM-100」) を使用して、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気中で初期試料長100mm、クロスヘッド速度200mm/分の条件下で測定した。中空糸膜の場合は、糸径にかかわらず1本の中空糸状試料を測定した。平膜の場合は、幅10mmに裁断した短冊状試料を測定した。(引張強度の単位は、MPa、破断伸度の単位は、%である。)

(浸透ぬれ張力)

水とエタノールを比率を変えて混合し、表面張力の異なる水溶液を用意した。エタノール濃度と表面張力の関係は化学工学便覧 (丸善株式会社、改訂第5版)

の記載を参照した。温度 25℃、相対湿度 50%の雰囲気中でこの水溶液に、膜形状が中空糸の場合には、長さ 5 mmに裁断した試料を、平膜の場合には 5 mm四方に裁断した試料を静かに浮かべ、多孔質膜が 1 分以内に水面から下に 100 mm以上沈むことのできる水溶液の表面張力の最大値をその多孔質膜の浸透ぬれ張力とした。

(フラックス維持率)

茨城県石岡市内で採取した恋瀬川河川水に凝集剤としてポリ塩化アルミニウムを濃度 10 ppmで添加して攪拌し、次いで 6 時間静置した後、その上澄み液を供給水としてろ過試験を行い、目詰まりに対する耐性を評価した。供給水の濁度は 0.62 NTU、色度は 9.0 度であった。

はじめに、試料多孔質膜をエタノールに 15 分間浸漬し、次いで純水に 15 分間浸漬して湿潤した後、膜形状が中空糸の場合には図 1 に示した装置を用いて試長（ろ過が行われる部分の長さ）が 400 mmになるように多孔質中空糸を取り付け、両端は引き出し部として圧力容器の外に取り出した。引き出し部（ろ過が行われない部分であり、圧力容器との接合部から端部までの部分）の長さは両端それぞれ 50 mmとした。多孔質中空糸が測定終了時まで供給水に十分に浸かるように耐圧容器内に純水（水温 25℃）を満たした後、耐圧容器内を圧力 50 kPaに維持しながらろ過を行った。ろ過開始後、最初の 1 分間に両端から流れ出たろ過水の重量（g）を初期透水量とした。

次いで、純水の代わりに供給水（水温 25℃）を、多孔質中空糸が測定終了時まで供給水に十分に浸かるように耐圧容器内に満たした後、耐圧容器内を圧力 50 kPaに維持しながら、30 分間ろ過を行った。ろ過開始後 29 分目から 30 分目までの 1 分間に両端から流れ出た水の重量を 30 分間ろ過後透水量とし、次式によりフラックス維持率を算出した。

$$\text{フラックス維持率 (\%)} = \left( \frac{\text{30 分間ろ過後透水量 (g)}}{\text{初期透水量 (g)}} \right) \times 100$$

## (実施例1)

重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $4.12 \times 10^5$  の第1のポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF-I) (粉体) を 95 重量部、 $M_w$  が  $9.36 \times 10^5$  の第2のポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF-II) (粉体) を 5 重量部およびポリビニルアルコール系ポリマー (株式会社クラレ製、「ポバールLM-10HD」、平均ケン化度が 40 モル%の末端変性されたポリビニルアルコール) 6.5 重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合して、混合物Aを得た。上記混合物Aを 100 重量部として、これとは別に、脂肪族系ポリエステルとしてアジピン酸系ポリエステル可塑剤 (旭電化工業株式会社製「PN-150」) 148.5 重量部と、溶媒としてN-メチルピロリドン (NMP) を 31.5 重量部とを常温で攪拌混合して、混合物B (180 重量部) を得た。

同方向回転噛み合い型二軸押出機 (プラスチック工学研究所社製「BT-30」、スクリー直径 30 mm、 $L/D=48$ ) を使用し、シリンダ最上流部から 80 mm の位置に設けられた粉体供給部から混合物Aを供給し、シリンダ最上流部から 480 mm の位置に設けられた液体供給部から温度 160 °C に加熱された混合物Bを、混合物A/混合物B = 100/180 (重量比) の割合で供給して、バレル温度 220 °C で混練し、混練物を外径 5 mm、内径 3.5 mm の円形スリットを有するノズルから吐出量 17.6 g/min で中空糸状に押し出した。この際、ノズル中央部に設けた通気口から空気を 9.5 cm<sup>3</sup>/min で糸の中空部に注入した。

押し出された中空糸状成形体を熔融状態のまま、40 °C の温度に維持され且つノズルから 280 mm 離れた位置に水面を有する (即ち、エアギャップが 280 mm の) 水浴中に導き冷却・固化させ (水浴中の滞留時間は約 5 秒間)、10 m/min の引取速度で引き取った後、これを巻き取って第1中間成形体を得た。

次に、この第1中間成形体を長手方向に収縮しないように固定したままジクロロメタン中に振動を与えながら室温で 30 分間浸漬して、脂肪族系ポリエステル



と溶媒を抽出し、次いで固定したまま120℃のオープン内で1時間加熱してジクロロメタンを除去すると共に熱処理を行い、第2中間成形体を得た。次に、この第2中間成形体を雰囲気温度25℃で長手方向に1.8倍に延伸し、長手方向に収縮しないように固定したままジクロロメタン中に振動を与えながら室温で30分間浸漬し、溶離処理を行った。次いで固定したまま温度150℃のオープン内で1時間加熱してジクロロメタンを除去すると共に熱固定を行い、ポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔質中空糸を得た。

(実施例2)

実施例1と同じポリビニルアルコール系ポリマーを10重量部に変更した混合物Aを用いた以外は実施例1と同様にしてポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔質中空糸を得た。

(実施例3)

平均ケン化度が70モル%のポリビニルアルコール系ポリマー（株式会社クラレ製、「ポバールL-8」）を用い、延伸倍率を2.8倍に変更した以外は実施例2と同様にしてポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔質中空糸を得た。

(実施例4)

実施例1と同じポリビニルアルコール系ポリマーを12.5重量部に変更した混合物Aを用いた以外は実施例1と同様にしてポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔質中空糸を得た。

(比較例1)

ポリビニルアルコール系ポリマーを添加しないで実施例1と同じ混合PVDF100重量部に実施例1と同じアジピン酸系ポリエステル可塑剤を148.5重量部とNMP31.5重量部を加え、実施例1と同様にしてポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔質中空糸を得た。

(比較例2)

Mwが $4.12 \times 10^5$ のPVDFを12.6重量%と平均ケン化度が40モル

％のポリビニルアルコール系ポリマー（株式会社クラレ製、「ポバールLM-10HD」）を5.4重量％とを、61.5重量％のアセトンと20.5重量％のジメチルホルムアミド（DMF）の混合溶媒に加熱溶解した後、ガラス板上に流延し、直ちに代替フロン溶媒（旭硝子株式会社製、AK-225）中に10分間浸漬した後、室温で風乾してポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜を得た。

（比較例3）

Mwが $4.12 \times 10^5$ のPVDFを15.54重量％とMwが $9.36 \times 10^5$ のPVDFを0.82重量％、および平均ケン化度が40モル％のポリビニルアルコール系ポリマー（株式会社クラレ製、「ポバールLM-10HD」）を1.64重量％とを、61.5重量％のアセトンと20.5重量％のジメチルホルムアミド（DMF）の混合溶媒に加熱溶解した以外は比較例2と同様にしてポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜を得た。

（比較例4）

実施例1と同じポリビニルアルコール系ポリマーを3重量部に変更した混合物Aを用いた以外は実施例1と同様にしてポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔質中空糸を得た。

（比較例5）

実施例1と同じポリビニルアルコール系ポリマーを15重量部に変更した混合物Aを用いた以外は実施例1と同様にしてして紡糸を行い、ついで抽出および熱処理を行った後、延伸を行ったところ破断を生じたため延伸倍率1.2倍以上に延伸することが出来なかった。

実施例1～4及び比較例1～5で得たポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔質中空糸の物性値を測定し、結果を表1に示した。

表 1

組成	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
混合物 A	PVDF I の Mw ( $\times 10^5$ ) *1	4.12	4.12	4.12	4.12	4.12	4.12	4.12
	PVDF II の Mw ( $\times 10^5$ )	9.36	9.36	9.36	9.36	—	9.36	9.36
	PVDF の Mw ( $\times 10^5$ )	4.38	4.38	4.38	4.38	4.12	4.38	4.38
	(PVDF I / PVDF II) 重量比	95/5	95/5	95/5	95/5	100/0	95/5	95/5
	(PVDF II の Mw / PVDF I の Mw) 比	2.27	2.27	2.27	2.27	—	2.27	2.27
	PVA の重合度	約 500	約 500	約 500	約 500	約 500	約 500	約 500
	ケン化度 (モル%)	40	40	70	40	—	40	40
	PVA 重量部	6.5	10	10	12.5	なし	42.9	10
	(PVDF / PVA) 混合重量比	100/6.5	100/10	100/10	100/12.5	100/0	100/42.9	100/10
	ポリエスチル可塑性 (PN-150) (重量部) *4	148.5	148.5	148.5	148.5	148.5	—	—
混合物 B	添線 (重量部) (NMP) *2、*4	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5
	(混合物 A / 混合物 B) 重量比	100/180	100/180	100/180	100/180	100/180	—	100/180
	水浴温度 (°C)	40	40	40	40	40	—	40
	引取速度 (m/min)	10	10	10	10	10	—	10
	延伸倍率	1.8	1.8	2.8	1.8	1.8	なし	1.8
	溶離液処理 (溶離液)	DCM*3	DCM	DCM	DCM	DCM	なし	なし
	外径 (mm)	1.44	1.18	1.22	1.12	1.50	—	—
	内径 (mm)	0.94	0.61	0.75	0.57	0.93	—	—
	膜厚 (mm)	0.25	0.29	0.23	0.30	0.28	0.30	0.25
	空孔率 (%)	70	71	78	63	72	49	77
多孔質膜の物性	平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.11	0.11	0.12	0.08	0.09	—	—
	最大孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.17	0.18	0.19	0.15	0.16	—	—
	引張強度 (MPa)	10.1	10.7	14.9	12	12	6.2	1.9
	破断伸度 (%)	56	34	25	29	80	29	119
	浸透ぬれ張力 (mN/m)	42	48	42	58	33	72	35
	純水フラックス ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot 100\text{kPa}$ )	38.7	31.0	34.0	12.3	39.8	—	—
	フラックス維持率 (%)	59	60	44	70	39	—	—
	重量平均分子量, (NMP) *2; N-メチルピロリドン, DCM*3; ジクロロメタン, *4: PVDF+PVA の合計 100 重量部に対する添加量							

### 産業上の利用可能性

本発明の水処理用多孔質膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなり、機械的強度、膜としての浸透ぬれ張力が高く、水処理膜として使用した場合に1. 優れた耐薬品性、2. 高い耐久性、3. 優れた耐汚染性により長期間の使用に耐えるので、特に河川水、酪農廃水（牛、豚などの糞尿を含んだ廃水）、工業廃水、下水等の水処理用として用いられる。

## 請求の範囲

1. ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部、ケン化度が10～80モル%であるポリビニルアルコール系ポリマー5～13重量部の樹脂組成物からなり、浸透ぬれ張力が38～72mN/mであり、且つ引張強度が7～20MPaであることを特徴とする水処理用多孔質膜。

2. ポリフッ化ビニリデン系樹脂が、重量平均分子量が15万～60万である第1のポリフッ化ビニリデン系樹脂25～98重量%と重量平均分子量が40万～120万である第2のポリフッ化ビニリデン系樹脂2～75重量%（両者の合計は100重量%）とからなり、且つ第2のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量/第1のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量の比が1.2～8.0である請求項1記載の水処理用多孔質膜。

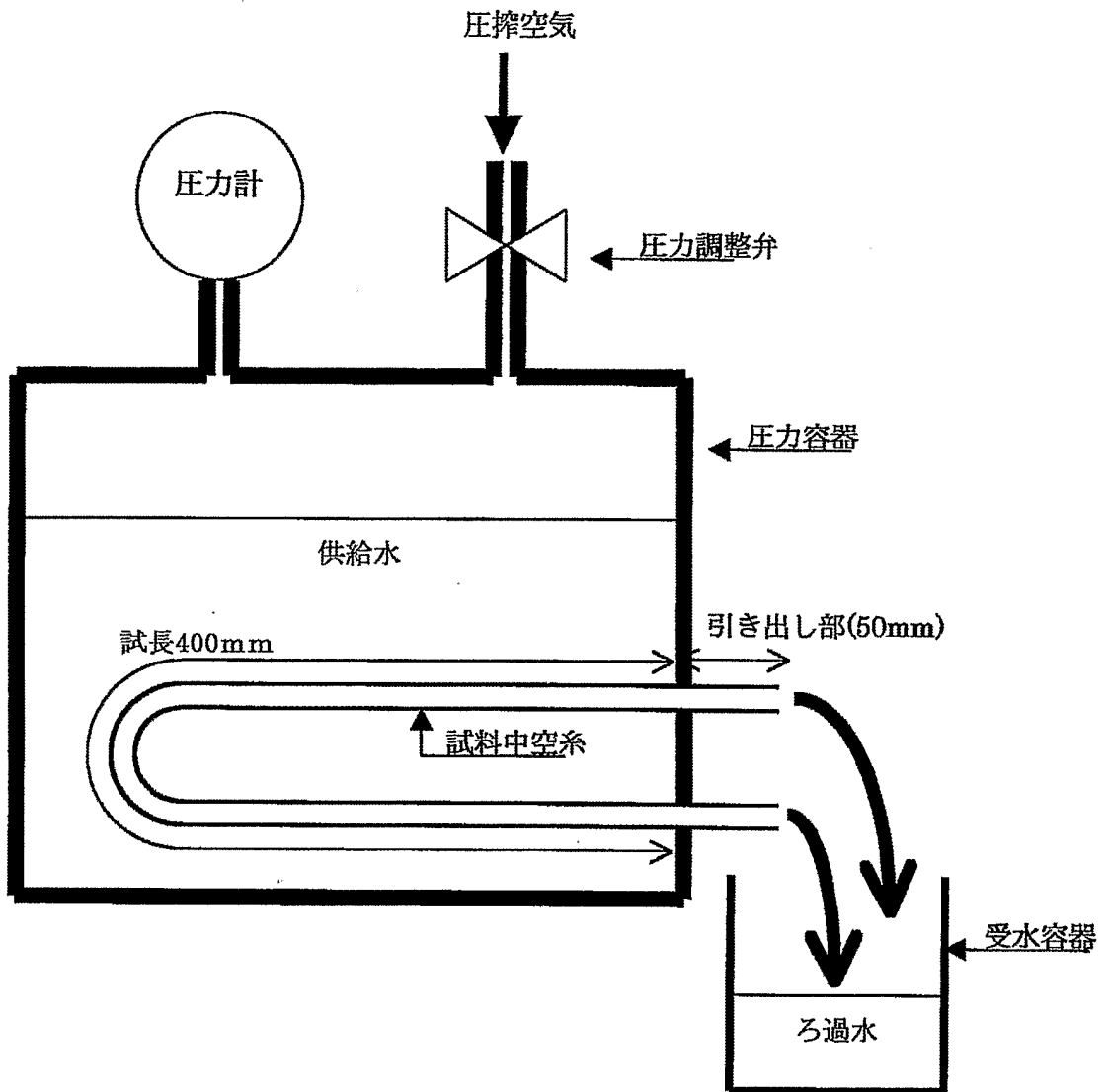
3. 延伸されていることを特徴とする請求項1又は2記載の水処理用多孔質膜。

4. 中空糸状である請求項1～3のいずれかに記載の水処理用多孔質膜。

5. ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部、ケン化度が10～80モル%であるポリビニルアルコール系ポリマー5～13重量部、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と該ポリビニルアルコール系ポリマーの合計100重量部に対して、可塑剤70～240重量部及び溶媒5～80重量部からなる混合組成物を熔融押出し、押出し物から可塑剤及び溶媒を抽出することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の水処理用多孔質膜の製造方法。

6. ポリフッ化ビニリデン系樹脂が、重量平均分子量が15万～60万である第1のポリフッ化ビニリデン系樹脂25～98重量%と重量平均分子量が40万～120万である第2のポリフッ化ビニリデン系樹脂2～75重量%（両者の合計は100重量%）とからなり、且つ第2のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量/第1のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量の比が1.2～8.0であることを特徴とする請求項5記載の水処理用多孔質膜の製造方法。

第1図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> B01D71/34, 69/08, 71/38, C02F1/44		
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.Cl <sup>7</sup> B01D71/34, 69/08, 71/38, C02F1/44		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPIL (QWEB)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-205503 A (Kanebo, Ltd.), 30 November, 1983 (30.11.83), Claims; page 3, upper left column, line 10 to lower left column, line 17; page 4, lower left column, lines 8 to 12; page 5, upper right column, line 8 to lower left column, line 16 (Family: none)	1, 3, 4, 5
Y	JP 06-319967 A (Nippon Miripoa Kabushiki Kaisha), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1, 3, 4, 5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 September, 2005 (06.09.05)		Date of mailing of the international search report 20 September, 2005 (20.09.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012262

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 2000-176259 A (Kuraray Co., Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), Par. Nos. [0008], [0009] (Family: none)	1, 3, 4, 5
Y	Mitsuo FUJII et al., "Plastic no Jissai chishiki (Dai 4 Pan)", ToyoKeizai Inc., 26 December, 1985 (26.12.85), pages 62 to 65	5
Y	JP 05-317664 A (Kuraray Co., Ltd.), 03 December, 1993 (03.12.93), Par. No. [0026] (Family: none)	5
A	JP 61-257203 A (Terumo Corp.), 14 November, 1986 (14.11.86), Claims (Family: none)	2, 6
A	JP 64-038103 A (Terumo Corp.), 08 February, 1989 (08.02.89), Claims (Family: none)	2, 6
A	JP 05-023557 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 February, 1993 (02.02.93), Claims (Family: none)	2, 6



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl.<sup>7</sup> B01D71/34, 69/08, 71/38, C02F1/44

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.<sup>7</sup> B01D71/34, 69/08, 71/38, C02F1/44

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)  
 WPIL (QWEB)

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	JP 58-205503 A (鐘紡株式会社) 1983. 11. 30, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第10行— 同頁左下欄第17行, 第4頁左下欄第8行—同欄第12行, 第5頁 右上欄第8行—同頁左下欄第16行 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 5
Y	JP 06-319967 A (日本ミリポア株式会社) 1994. 11. 22, 特許請求の範囲, [0008] (ファミリーなし)	1, 3, 4, 5

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
 06. 09. 2005

国際調査報告の発送日  
 20. 9. 2005

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)  
 齊藤 光子  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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	JP 2000-176259 A (株式会社クラレ) 2000.06.27, [0008],[0009] (ファミリーなし)	1, 3, 4, 5
Y	藤井光雄、外1名著, プラスチックの実際知識 (第4版), 東洋経済新報社, 1985.12.26, p. 62-65	5
Y	JP 05-317664 A (株式会社クラレ) 1993.12.03, [0026] (ファミリーなし)	5
A	JP 61-257203 A (テルモ株式会社) 1986.11.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 6
A	JP 64-038103 A (テルモ株式会社) 1989.02.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 6
A	JP 05-023557 A (旭化成工業株式会社) 1993.02.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 6