

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/157902 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/28 (2006.01) C08J 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001848
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016)
- (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 2015-072667 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 黒木 裕太(KUROKI, Yuta); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 新井 雅弘(ARAI, Masahiro); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一(KAMADA, Koichi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番 2 5 号梅田プラザビル別館 8 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HYDROPHILIC ULTRAHIGH-MOLECULAR-WEIGHT PLASTIC POROUS SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 親水性超高分子量プラスチック多孔質シート及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a hydrophilic porous sheet having high water absorbency. The purpose of the present invention is furthermore to provide a hydrophilic porous sheet having excellent adhesive strength as well. The purpose of the present invention is also to provide a simple method for manufacturing the porous sheet. The present invention relates to a hydrophilic ultrahigh-molecular-weight plastic porous sheet characterized by being configured from an ultrahigh-molecular-weight plastic having an absorption rate of at least 15 mm/3 minutes when one end of a sheet thereof is dipped in pure water in an atmosphere at 25°C and 60% RH, a characteristic absorption being observed at 3000-3500 cm⁻¹ in the IR spectrum thereof measured by infrared spectroscopy (FT-IR).

(57) 要約: 本発明は、吸水性の高い親水性多孔質シートを提供することを目的とする。さらに、本発明は、接着力にも優れる親水性多孔質シートを提供することを目的とする。また、本発明は、前記多孔質シートの簡便な製造方法を提供することを目的とする。本発明は、25°C、60%RHの雰囲気下でシート的一端を純水に浸漬させたときの吸収速度が15mm/3分以上であり、超高分子量プラスチックから構成され、赤外分光法(FT-IR)によって測定したIRスペクトルにおいて、3000~3500cm⁻¹に特徴的な吸収がみられないことを特徴とする、親水性超高分子量プラスチック多孔質シートに関する。

WO 2016/157902 A1

明 細 書

発明の名称：

親水性超高分子量プラスチック多孔質シート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は親水性や通気性および純水の吸収性が求められる超高分子量プラスチック多孔質シート及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリオレフィン樹脂粒子の多孔質シートは、その優れた濾過機能や透過性のため、各種フィルターや吸着固定のための緩衝材等で広く利用されている。中でも特に親水化されたポリエチレン多孔質シートは、その親水性や吸水性のため、水の吸収や保持、拡散、透過等の用途に役立てられ、特許文献1記載のポリオレフィン焼結体等が開発されている。

[0003] このような吸水機能を有する多孔質シートとしては、親水化处理された合成繊維のシートや不織布、あるいは天然繊維の布、および親水化处理された熱可塑性樹脂の微多孔膜あるいは吸水性高分子、金属あるいはセラミックスの焼結体等も開発されている。

[0004] このような親水性ポリエチレン多孔質シートは、吸水させたときに優れた寸法安定性、高い機械的強度、複雑な形状にも対応できる成形性を有するため、エアコン用の加湿エレメントあるいはプリンターのインク吸収体等多くの分野で用途展開が期待されている。

[0005] ポリエチレン多孔質シートに親水性を付与するためには、特許文献2記載の方法のように原料のポリエチレン粉体に親水性官能基を有する物質をグラフト重合等で導入する方法が一般的であるが、その製造工程が複雑になる点や必要十分な親水性もしくは吸水性が得られにくいといった課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公平4－28021号公報

特許文献2：特開2009-114238号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、親水性官能基を有する物質の導入が必要なく、吸水性の高い親水性多孔質シートを提供することを目的とする。さらに、本発明は、接着力にも優れる親水性多孔質シートを提供することを目的とする。また、本発明は、前記多孔質シートの簡便な製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートは、25℃、60%RHの雰囲気下でシート的一端を純水に浸漬させたときの吸収速度が15mm/3分以上であり、超高分子量プラスチックから構成され、赤外分光法（FT-IR）によって測定したIRスペクトルにおいて、3000～3500 cm^{-1} に特徴的な吸収がみられない。
- [0009] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの製造方法は、多孔質シートに対して、帯電防止処理及び／又はプラズマ処理を行う工程を有し、前記多孔質シートが、超高分子量プラスチックから構成され、平均孔径が20.0 μm 未満であり、帯電防止処理を行わない場合の前記プラズマ処理は酸素ガス雰囲気下で行われる。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、親水性官能基を有する物質を導入する（例えば、積層する）必要がなく、高い吸水性を示す親水性超高分子量プラスチック多孔質シートを提供できる。さらに、本発明は、接着力にも優れる親水性多孔質シートを提供できる。また、本発明の製造方法を用いることにより、簡便に、純水吸収性が向上した多孔質シートを得ることができる。

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートは、25℃、60%RHの雰囲気下でシート的一端を純水に浸漬させたときの吸収速度が3分当

たり15mm以上であり、超高分子量プラスチックから構成され、赤外分光法（FT-IR）によって測定したIRスペクトルにおいて、3000～3500 cm^{-1} に特徴的な吸収がみられないことを特徴とする。

[0012] 前記吸収速度の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートは、吸水シートとして使用でき、25℃、湿度60%RHの雰囲気下でシート的一端を純水に浸漬させたときの吸収速度は、20mm/3分以上が好ましく、25mm/3分以上がより好ましく、30mm/3分以上がさらに好ましく、35mm/3分以上が特に好ましく、40mm/3分以上がさらに特に好ましく、45mm/3分以上がとりわけ好ましく、55mm/3分以上が最も好ましい。

[0013] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの接着力は、0.5N/mm以上が好ましく、2.1N/mm以上がより好ましく、2.5N/mm以上がさらに好ましい。前記接着力の測定方法は、後記する実施例に記載のとおりである。

[0014] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートとしては、前記吸収速度が15mm/3分以上であって、接着力が2.1N/mm以上であるものが好ましく、吸収速度が20mm/3分以上であって、接着力が2.1N/mm以上であるものがより好ましく、吸収速度が25mm/3分以上であって、接着力が2.5N/mm以上であるものがさらに好ましい。

[0015] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートを構成する超高分子量プラスチックとしては、特に限定されないが、例えば、超高分子量ポリエチレン、超高分子量ポリプロピレン、超高分子量ポリ塩化ビニル及び超高分子量ポリアミド等が挙げられ、超高分子量ポリエチレン（以下、UHMWPEともいう）が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらは、市販品を使用することができる。高分子量プラスチックの市販品としては、例えば、ハイゼックスミリオン（三井化学社）、サンファインUH、UTS（旭化成ケミカルズ社）、HIFAX 1000（ハーキュレス社）、ホスターレンGUR（ヘキスト社）等の超高分子量

ポリエチレン；TK2500シリーズ（信越化学工業）等の超高分子量ポリ塩化ビニル；ダイアミド（ダイセル化学工業）等の超高分子量ポリアミド等が挙げられる。

[0016] 本発明において、超高分子量プラスチックの重量平均分子量（Mw）（以下、単に平均分子量ともいう）は、特に限定されないが、50万以上が好ましく、100万以上がより好ましく、150万以上がさらに好ましく、200万以上が特に好ましい。また、重量平均分子量（Mw）の上限は、特に限定されないが、1500万以下が好ましく、1200万以下がより好ましく、900万以下がさらに好ましく、800万以下が特に好ましい。前記重量平均分子量は、光散乱測定法により測定した値である。

[0017] 材料として用いる超高分子量プラスチック多孔質シートは、公知の方法によって製造することができ、例えば、特公平7-55541号公報、特開2002-177390号に記載の方法に準じて製造することができる。例えば、前記超高分子量プラスチック粉末を保形具（金型等）に充填して、型枠上に形成したプラスチックを当該プラスチックの融点以上に加熱された水蒸気雰囲気中で焼結した後冷却することで作製できる。具体的には、超高分子量プラスチックが超高分子量ポリエチレンの場合、超高分子量ポリエチレンの粉末等を含む所定の分散液を調製し、該分散液をシート状に塗工した後、130～200℃程度の加熱処理を行った後室温まで放冷することで、超高分子量プラスチック多孔質シートを製造できる。

[0018] また、材料として用いる超高分子量プラスチック多孔質シートは、分散剤、増粘剤等の添加剤を用いて製造していてもよい。

[0019] 分散剤としては、界面活性剤が挙げられ、非イオン界面活性剤が好ましい。非イオン界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、プロピレングリコール脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ソルビタン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ソルビトールの脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール

付加物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリ（オキシエチレン）アルキルフェニルエーテル、ポリ（オキシエチレン）アルキルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラノリンのアルキレングリコール付加物、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマー等が挙げられる。前記した非イオン界面活性剤の例示における脂肪酸の炭素数は12～18が好ましい。非イオン界面活性剤のHLB値は、特に限定されないが、12.5以上であってもよい。また、非イオン界面活性剤のHLB値は、15.0未満であってもよく、14.5未満であってもよい。これらは、市販品を使用することができる。市販品としては、例えば、トリトンX-100 (Triton X-100; HLB値13.5、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの一種で、ポリエチレングリコール p- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -フェニルエーテル等の化合物を含む; Roche Applied Science社製) 等が挙げられる。分散剤の使用量は、特に限定されないが、超高分子量プラスチックの粉末: 分散剤 (体積比) = 1 : 0.01 ~ 1 : 0.20 が好ましく、1 : 0.05 ~ 1 : 0.15 がより好ましい。

[0020] 増粘剤としては、特に限定されないが、ベントナイト、モンモリロナイト、ザウコナイト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バーミキュライト、合成ヘクトライト等の、天然及び合成の粘土鉱物（有機変性粘度鉱物も含む）；アラビアゴム、トラガント、カラギーナン等の植物系増粘剤；キサンタンガム等の微生物系増粘剤；ゼラチン、コンドロイチン硫酸ナトリウム等の動物系増粘剤；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ニトロセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピセルロース等のセルロース誘導体；コメデンプン、コムギデンプン等の澱粉系増粘剤；アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコール等のアルギン酸系増粘剤；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル等のビニル

誘導体；ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル樹脂アルカノールアミン液、ポリメタクリル酸エチル、カルボキシビニルポリマー等のアクリル誘導体等が挙げられる。増粘剤の使用量は、特に限定されないが、超高分子量プラスチックの粉末：増粘剤（体積比）＝１：０．００５～１：０．１０が好ましく、１：０．０１～１：０．０８がより好ましい。また、増粘剤の使用量は、特に限定されないが、分散剤：増粘剤（体積比）＝１：０．０５～１：０．９が好ましく、１：０．１～１：０．８がより好ましい。

[0021] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートは、超高分子量プラスチックを主として構成されている限り、本発明の効果を妨げない範囲で、他の樹脂を含んでいてもよい。このような他の樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等が挙げられる。このような他の樹脂の配合量は、本発明の効果を妨げない範囲であれば、特に限定されないが、親水性超高分子量プラスチック多孔質シート全体に対して、１０質量％以下が好ましく、５．０質量％以下がより好ましく、１．０質量％以下がさらに好ましい。

[0022] 上記のように、本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートは、本発明の効果を妨げない範囲で、他の樹脂を含んでいてもよいが、樹脂材料（プラスチック）としては超高分子量プラスチックのみから構成されているものが好ましい。

[0023] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの平均孔径は、プラズマ処理後により高い吸水性が得られる点から、２０．０μm未満であり、好ましくは３．０～１８．０μmであり、より好ましくは５．０～１５．０μmであり、さらに好ましくは８．０～１３．０μmである。また、前記多孔質シートの平均孔径は、１．０μm以上であってもよく、２．０μm以上であってもよい。

[0024] 本発明における平均孔径とは、窒素の吸脱着方式による比表面積・細孔分布測定器ＡＳＡＰ２０１０（（株）島津製作所製）を用いて、ＢＪＨ法にて孔径の分布を測定し、これより求めた値である。

[0025] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの気孔率は、帯電防止処理を行わず、プラズマ処理のみを行う場合、プラズマ処理後により高い吸水性が得られる点から、30%を超えて80%以下が好ましく、33~70%がより好ましく、35~60%がさらに好ましい。前記多孔質シートの気孔率は、プラズマ処理の前又は後に、帯電防止処理を行う場合、両方の処理後により高い吸水性が得られる点から、20%を超えて70%以下が好ましく、25~65%がより好ましく、25~50%がさらに好ましい。

[0026] 本発明における気孔率とは、多孔質シート中の孔の部分の容積割合を意味し、下記式によって定義される値である。

$$\text{気孔率} = \left\{ \text{気孔部分の容積} / (\text{多孔質体物質部分の容積} + \text{気孔部分の容積}) \right\} \times 100 (\%)$$

なお、本発明における気孔率とは、開気孔によるものであり、閉気孔は含まないものである。

[0027] このような多孔質シートを材料に使用することによって、プラズマ表面処理後のシートの吸水性をより高めることができる。

[0028] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの厚さは、特に限定されないが、5~500 μm 程度が好ましく、10~450 μm 程度がより好ましく、50~400 μm 程度がさらに好ましく、80~350 μm 程度が特に好ましい。

[0029] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートは、材料の多孔質シートに対して、帯電防止処理及び／又はプラズマ処理を行う工程を有し、前記多孔質シートが、上記した超高分子量プラスチックから構成され、平均孔径が20.0 μm 未満であり、帯電防止処理を行わない場合の前記プラズマ処理が、酸素ガス雰囲気下で行われ、帯電防止処理をプラズマ処理前又は処理後に行う場合はプラズマ処理が酸素ガスもしくはアルゴンガス雰囲気下で行われ製造方法により製造することができる。

[0030] 前記した本発明の製造方法において、材料の多孔質シートに対して行う処理は、帯電防止処理を行わずにプラズマ処理のみを行う場合；又は、帯電防

止処理前又は処理後にプラズマ処理を行うが好ましい。

[0031] 帯電防止処理を行わない場合のプラズマ処理工程において、酸素ガスを用いることで、アルゴン、ヘリウム等の非反応性ガスに比べて優れた吸水性を得ることができる。

[0032] 帯電防止処理前又は処理後にプラズマ処理を行う場合のプラズマ処理工程において、酸素ガスもしくはアルゴンガスを用いることで、優れた吸水性を得ることができる。

[0033] 帯電防止処理を行わない場合のプラズマ処理工程における酸素ガスの導入量は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、プラズマ処理後により高い吸水性が得られる点から、 $10 \sim 100 \text{ sccm}$ が好ましく、 $20 \sim 80 \text{ sccm}$ がより好ましく、 $30 \sim 50 \text{ sccm}$ がさらに好ましい。

[0034] 帯電防止処理前又は処理後にプラズマ処理を行う場合のプラズマ処理工程における酸素ガスもしくはアルゴンガスの導入量は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、高い吸水性が得られる点から、 $101 \sim 600 \text{ sccm}$ が好ましく、 $110 \sim 550 \text{ sccm}$ がより好ましく、 $150 \sim 500 \text{ sccm}$ がさらに好ましく、 $200 \sim 480 \text{ sccm}$ が特に好ましい。

[0035] プラズマ処理工程におけるガス圧は、特に限定されないが、帯電防止処理を行わない場合のプラズマ処理を行った後及び帯電防止処理前若しくは処理後にプラズマ処理を行った後に、より高い吸水性が得られる点から、 $0.5 \sim 10 \text{ Pa}$ が好ましく、 $2.0 \sim 7.0 \text{ Pa}$ がより好ましい。

[0036] 帯電防止処理を行わない場合のプラズマ処理工程における処理密度と処理時間の積（処理エネルギー）は、プラズマ処理後により高い吸水性が得られる点から、 10 J/cm^2 以上 300 J/cm^2 以下が好ましく、 15 J/cm^2 以上 300 J/cm^2 以下がより好ましく、 20 J/cm^2 以上 250 J/cm^2 以下がさらに好ましく、 25 J/cm^2 以上 200 J/cm^2 以下が特に好ましい。前記処理密度（処理パワー $[\text{W}]$ / 処理面積 $[\text{cm}^2]$ ）と処理時間（ $[\text{sec}]$ ）の積は、 $5 \sim 15 \text{ MHz}$ の高周波電源を用いて調整できる。

[0037] 帯電防止処理前又は処理後にプラズマ処理を行う場合のプラズマ処理工程

における処理密度と処理時間の積（処理エネルギー）は、より高い吸水性が得られる点から、 0.10 J/cm^2 以上 1.0 J/cm^2 未満が好ましく、 0.20 J/cm^2 以上 8.0 J/cm^2 以下がより好ましく、 0.30 J/cm^2 以上 5.0 J/cm^2 以下がさらに好ましく、 0.35 J/cm^2 以上 4.0 J/cm^2 以下が特に好ましい。

[0038] 帯電防止処理としては、多孔質シートに対して帯電防止剤をコーティングする方法が挙げられる。帯電防止剤としては、特に限定されず、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤等が挙げられ、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が好ましい。これらの帯電防止剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよいが、陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤とは併用しないほうが好ましい。本発明の帯電防止剤としては、特に限定されず、紫外線吸収剤、離型剤等の添加剤をさらに含有してもよい。

[0039] 帯電防止剤として用いる陽イオン界面活性剤としては、特に限定されず、アルキルアンモニウム酢酸塩類、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩類、アルキルトリメチルアンモニウム塩類、ジアルキルジメチルアンモニウム塩類、アルキルピリジニウム塩類、オキシアルキレンアルキルアミン類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類等が挙げられる。

[0040] 帯電防止剤として用いる陰イオン界面活性剤としては、特に限定されず、ステアリン酸ナトリウム石けん等の脂肪酸ソーダ石けん類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、アルファスルホ脂肪酸エステル塩類、アルキルエーテル硫酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム類、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルリン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類等が挙げられる。

[0041] 帯電防止剤として用いる両性イオン界面活性剤としては、アルキルカルボキシベタイン類等が挙げられる。

[0042] 帯電防止剤として用いる非イオン界面活性剤としては、前記した分散剤と

同じものが挙げられる。

[0043] 帯電防止剤としては、市販品を使用することができる。市販品としては、例えば、アデカ（登録商標）プルロニック L・P・F シリーズ、アデカ（登録商標）プルロニック TR シリーズ等のポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマー型非イオン界面活性剤；アデカトール LB シリーズ、アデカトール LA シリーズ、アデカトール TN シリーズ等のアルキルエーテル型非イオン界面活性剤；アデカノール NK（グリセライドエチレンオキサイド付加物）等のエステル型非イオン界面活性剤；アデカトール PC 等の特殊フェノール型非イオン界面活性剤；アデカホープシリーズ等の硫酸塩型陰イオン界面活性剤；アデカコールシリーズ等のリン酸エステル型若しくはコハク酸エステル型の陰イオン界面活性剤；アデカミンシリーズ等の 4 級カチオン型陽イオン界面活性剤（以上、株式会社 ADEKA 製）；エレクトロン シリーズ（大日精化工業株式会社製）等の陽イオン界面活性剤、エレクトロストリッパー AC 等の両性界面活性剤（花王株式会社製）等が挙げられる。

[0044] コーティング方法は、特に限定されず、公知の方法を採用することができる。コーティング方法としては、例えば、キャスト法、ディッピング法、ロールコーティング法、グラビアコート法、スクリーン印刷法、リバースコート法、スプレーコート法、キスコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法、チャンバードクター併用コート法、カーテンコート法、バーコート法等が挙げられる。

[0045] 多孔質シートに対して帯電防止剤をコーティングした後、乾燥処理を行ってもよい。乾燥処理の温度は、特に限定されないが、例えば、50～130℃程度であってもよく、60～110℃程度であってもよい。

[0046] 本発明の多孔質シートの製造方法において、さらに親水性を付与するためにコロナ放電処理等の、上記したプラズマ処理および帯電防止処理以外の他の処理を行ってもよいが、特に必要としない。

[0047] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートは、赤外分光法（F

FT-IR) によって測定したIRスペクトルにおいて、 $3000\sim3500\text{ cm}^{-1}$ に特徴的な吸収がほとんどみられない。これは親水性多孔質シートの表面（表面から厚さ方向に数 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで）には赤外分光法（FT-IR）で検出できるほどは親水性官能基（OH基）が導入されていない、すなわち、親水性官能基の導入量が極微量であることを意味する。

[0048] 本発明は、本発明の効果を奏する限り、本発明の技術的範囲内において、上記の構成を種々組み合わせた態様を含む。

実施例

[0049] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0050] [実施例1]

UHMWPE粉末（重量平均分子量450万）を、水、分散剤（商品名：Triton X-100（Roche Applied Science社製））、増粘剤（カルボキシメチルセルロースナトリウム）と混合し、分散液を得た。この時の配合比は、水/UHMWPE粉末/分散剤/増粘剤＝100/60/5/2（体積比）とした。この分散液を、ポリイミドフィルム（JIS B 0601:2013の算術平均粗さ $R_a < 0.1$ ）上に、ドクターブレードを用いて任意の厚みで塗布した。このフィルム上に塗布された分散液を 180°C にセットされた乾燥機に投入し、10分間静置した。乾燥後にポリイミドフィルム積層体を取り出して室温まで自然冷却した後、前記積層体から裏面のポリイミドフィルムを剥がした。その後、得られたシートを超音波洗浄槽中で蒸留水洗浄し、前記シートから分散剤を十分に抽出することで平均孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が40%のUHMWPE多孔質シートを得た。

[0051] 得られたUHMWPE多孔質シートに、プラズマ処理を実施した。前記プラズマ処理として、 O_2 ガスの存在下に高周波プラズマを用いたスパッタエッチング処理で実施した。スパッタエッチング処理の条件は、真空チャンバー内への O_2 ガスの導入量を 30 sccm とし、チャンバー内のガス圧を 3.6 Pa として高周波電源を用いて処理を行った。このときの処理密度と処理時

間の積は $30 \text{ J} / \text{cm}^2$ で処理を実施し、これにより親水性 UHMWPE 多孔質シートを得た。

[0052] (FT-IR の測定)

得られた実施例及び比較例の各シートを、日本分光社製 FT-IR で測定した。結果を表 1 に示す。

[0053] (吸水性評価)

得られた実施例及び比較例の各シートに関して、JIS L 1907:2010 (繊維製品の吸水性試験方法) のバイレック法に準じて、 25°C 、 $60\% \text{ RH}$ の雰囲気下でシート的一端を純水に 1 cm 浸漬させ、3 分放置後に引上げて、水がシート内を移動した距離を測定して評価した。結果を表 1 に示す。

[0054] (接着性評価)

得られた実施例及び比較例の各シートを、SUS 板に両面テープ (型番: No. 5000NS、日東電工株式会社製) で固定した。次に、シートの表面 (処理面) に、アクリル系粘着テープ (型番: No. 31B、日東電工株式会社製) を張り合わせた。その後、常温に放置し、30 分経過後、引張試験機 (商品名: テンシロン万能材料試験機、型番: RTC-1210A、株式会社エー・アンド・デイ製) を用いて、シートと粘着テープとの接着力を求めた。

[0055] [実施例 2]

O_2 ガスを用いたスパッタエッチング処理を処理密度と処理時間の積を $10 \text{ J} / \text{cm}^2$ とした以外は実施例 1 と同様にした。得られたシートについて、実施例 1 と同様に、FT-IR の測定と吸水性評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0056] [比較例 1]

実施例 1 で得られた超高分子量ポリエチレン多孔質シートにプラズマ処理を実施しなかった。得られたシートについて、実施例 1 と同様に、FT-IR の測定と吸水性評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0057] [比較例 2]

スパッタエッチング処理に Ar ガスを用いた以外は実施例 1 と同様にした

。得られたシートについて、実施例 1 と同様に、F T - I R の測定と吸水性評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0058] [実施例 3]

プラズマ処理を行う代わりに、U H M W P E 多孔質シートに帯電防止処理を行った以外は、実施例 1 と同様に、親水性 U H M W P E 多孔質シートを得た。帯電防止処理としては、U H M W P E 多孔質シートに、カチオン系帯電防止剤（陽イオン界面活性剤、商品名：エレクノン O R - W、大日精化工業株式会社製）をディッピングにてコーティングした。具体的には、前記カチオン系帯電防止剤に脱イオン水を加え、3 % 水溶液を調製し、得られた水溶液を、ディップコーティングにより前記多孔質シートにコーティングし、9 0 ° C 2 分間で乾燥させた。得られた親水性 U H M W P E 多孔質シートについて、実施例 1 と同様に、F T - I R の測定と吸水性評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0059] [実施例 4]

材料の U H M W P E 多孔質シートとして、平均孔径が 1 7 μ m、気孔率が 3 0 % のサンマップ L C - T（商品名、日東電工株式会社）を使用した。サンマップ L C - T に、実施例 3 と同様に、帯電防止処理を行った。得られた親水性 U H M W P E 多孔質シートについて、実施例 1 と同様に、F T - I R の測定と吸水性評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0060] [実施例 5 ~ 6]

材料の U H M W P E 多孔質シートとして、実施例 3 と同様にサンマップ L C - T を使用した。サンマップ L C - T に、表 1 に記載するように条件を変更した以外は、実施例 1 と同様にプラズマ処理を行った。次いで、得られた多孔質シートに、実施例 4 と同様に帯電防止処理を行った。得られた各親水性 U H M W P E 多孔質シートについて、実施例 1 と同様に、F T - I R の測定と吸水性評価を行った。

[0061] [実施例 7 ~ 8]

材料の U H M W P E 多孔質シートとして、実施例 3 と同様にサンマップ L

C-Tを使用し、帯電防止処理を行った。次いで、得られた多孔質シートに、表1に記載するように各条件を変更した以外は、実施例1と同様にしてプラズマ処理を行った。得られた各親水性UHMWPE多孔質シートについて、実施例1と同様に、FT-IRの測定と吸水性評価を行った。

[0062]

[表1]

	多孔質シート		A: 帯電防止 処理	B: プラズマ 処理	処理順	導入ガス種	ガス導入量 [sccm]	処理エネルギー [J/cm ²]	吸水速度 [mm/3min]	接着力 (N/mm)	3000~3500cm ⁻¹ の IRスペクトル
	平均孔径 [μm]	気孔率 [%]									
実施例1	10	40	無し	有り	—	酸素	30	30	60	3.3	0
実施例2	10	40	無し	有り	—	酸素	30	10	15	2.1	0
実施例3	10	40	有り	無し	—	—	—	—	40	0.6	0
比較例1	10	40	無し	有り	—	Ar	30	30	0	0.4	0
比較例2	10	40	無し	有り	—	Ar	30	30	6	1.2	0
実施例4	17	30	有り	無し	—	—	—	—	19	0.5	0
実施例5	17	30	有り	有り	B→A	Ar	400	0.86	32	2.5	0
実施例6	17	30	有り	有り	B→A	Ar	400	2.57	32	2.4	0
実施例7	17	30	有り	有り	A→B	Ar	400	0.86	38	3.3	0
実施例8	17	30	有り	有り	A→B	Ar	400	2.57	34	3.6	0

(表中、Arはアルゴンガスを意味し、A→BはA処理の後にB処理を行うことを意味し、B→AはB処理の後にA処理を行うことを意味する。赤外分光法(FT-IR)による3000~3500cm⁻¹のIRスペクトルが0であるということは、前記範囲において特徴的な吸収が存在しないことを意味する。)

[0063] 表1の結果から、実施例の各シートでは、親水性官能基（OH）が多孔質シートの表面（表面から厚さ方向に数10 μ m程度まで）において検出できる程度には導入されていないにもかかわらず、吸収速度が15mm/3分以上であることが確認された。また、接着力は、実施例3が0.6N/mmであり、実施例4が0.5N/mmであった。実施例1、2、5～8は、2.1N/mm以上であった。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートは、高い吸水性を有し、特に超高分子ポリエチレンを用いた親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの場合、高い吸水性を有し、ポリエチレン由来の優れた寸法安定性を有することから、液体の吸水保持性が求められる、電池セパレーター若しくはエアコン等の加湿エレメント、またはプリンターのインク吸収体として利用可能であることが想定される。

請求の範囲

- [請求項1] 25℃、湿度60%RHの雰囲気下でシート的一端を純水に浸漬させたときの吸収速度が15mm/3分以上であり、超高分子量プラスチックから構成され、赤外分光法（FT-IR）によって測定したIRスペクトルにおいて、3000～3500cm⁻¹に特徴的な吸収がみられないことを特徴とする、親水性超高分子量プラスチック多孔質シート。
- [請求項2] 超高分子量プラスチックが、超高分子量ポリエチレン、超高分子量ポリプロピレン、超高分子量ポリ塩化ビニル及び超高分子量ポリアミドからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載の親水性超高分子量プラスチック多孔質シート。
- [請求項3] 超高分子量プラスチックが、超高分子量ポリエチレンであることを特徴とする、請求項1に記載の親水性超高分子量プラスチック多孔質シート。
- [請求項4] 前記多孔質シートの平均孔径が20.0μm未満であることを特徴とする、請求項1に記載の親水性超高分子量プラスチック多孔質シート。
- [請求項5] 前記多孔質シートの平均孔径が5.0～15.0μmであり、気孔率が30%を超えて80%以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の親水性超高分子量プラスチック多孔質シート。
- [請求項6] 前記吸収速度が20mm/3分以上であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の親水性超高分子量プラスチック多孔質シート。
- [請求項7] 多孔質シートに対して、帯電防止処理及び／又はプラズマ処理を行う工程を有し、
前記多孔質シートが、超高分子量プラスチックから構成され、平均孔径が20.0μm未満であり、

帯電防止処理を行わない場合の前記プラズマ処理が、酸素ガス雰囲気下で行われ、帯電防止処理をプラズマ処理前又は処理後に行う場合はプラズマ処理が酸素ガスもしくはアルゴンガス雰囲気下で行われることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載された親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの製造方法。

[請求項8] 前記プラズマ処理が、 $0.5 \sim 10 \text{ Pa}$ のガス圧で行われることを特徴とする、請求項7に記載の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの製造方法。

[請求項9] プラズマ処理の前又は後に、帯電防止処理を行うことを特徴とする、請求項7又は8に記載の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの製造方法。

[請求項10] 帯電防止処理を行わない場合の前記プラズマ処理工程における処理密度と処理時間の積が、 $10 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以上 $300 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする、請求項7～9のいずれか1項に記載の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの製造方法。

[請求項11] プラズマ処理の前後に帯電防止処理を行う場合の前記プラズマ処理工程における処理密度と処理時間の積が、 $0.10 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以上 $10 \text{ J} / \text{cm}^2$ 未満であることを特徴とする、請求項7～9のいずれか1項に記載の親水性超高分子量プラスチック多孔質シートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/28(2006.01)i, C08J7/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/00-9/42, C08J7/00-7/02, C08J7/12-7/18, B29C71/04, B01J20/00-20/281, B01J20/30-20/34

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-249510 A (Nitto Denko Corp.), 12 December 2013 (12.12.2013), claims 3, 6, 7; paragraphs [0036], [0040], [0058]; example 5 (Family: none)	1-8 9-11
X A	WO 2013/180071 A1 (Nitto Denko Corp.), 05 December 2013 (05.12.2013), comparative example 3 (Family: none)	1-4, 6-8 5, 9-11
A	JP 2009-128818 A (Funai Electric Advanced Applied Technology Research Institute Inc.), 11 June 2009 (11.06.2009), paragraph [0044] (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 June 2016 (23.06.16)

Date of mailing of the international search report
05 July 2016 (05.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001848

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-075081 A (Nitto Denko Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraph [0047] (Family: none)	1-11
A	JP 09-278928 A (Nitto Denko Corp.), 28 October 1997 (28.10.1997), claim 1; paragraphs [0008], [0009] (Family: none)	1-11
A	US 2002/0176946 A1 (O'BRIEN, Jeffery, J.), 28 November 2002 (28.11.2002), claims; paragraph [0010]; examples & WO 2002/083773 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J9/28(2006.01)i, C08J7/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J9/00-9/42, C08J7/00-7/02, C08J7/12-7/18, B29C71/04, B01J20/00-20/281, B01J20/30-20/34

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2013-249510 A（日東電工株式会社） 2013.12.12, 請求項 3, 6, 7, [0036], [0040], [0058], 実施例 5 (ファミリーなし)	1-8 9-11
X A	WO 2013/180071 A1（日東電工株式会社） 2013.12.05, 比較例 3 (ファミリーなし)	1-4, 6-8 5, 9-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

23.06.2016

国際調査報告の発送日

05.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

中川 裕文

4 F

5580

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-128818 A (株式会社船井電機新応用技術研究所) 2009.06.11, [0044] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2010-075081 A (日東電工株式会社) 2010.04.08, [0047] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 09-278928 A (日東電工株式会社) 1997.10.28, 請求項 1, [0008], [0009] (ファミリーなし)	1-11
A	US 2002/0176946 A1 (O'BRIEN, Jeffery, J.) 2002.11.28, 特許請求の範囲, [0010], 実施例 & WO 2002/083773 A1	1-11