(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
2002 年9 月19 日 (19.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/072248 A1

(51) 国際特許分類[7]: B01D 71/26, 69/00, C08J 9/26

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02146

(22) 国際出願日: 2002 年3 月7 日 (07.03.2002)

(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2001-67195 2001 年3 月9 日 (09.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目２番６号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宝珠山 和泉 (HOSHUYAMA,Izumi) [JP/JP]; 〒233-0007 神奈川県 横浜市 港南区大久保3-1-3-302 Kanagawa (JP). 島田 仁 (SHIMADA,Hitoshi) [JP/JP]; 〒231-0802 神奈川県 横浜市 中区小港町1-1-2-9-511 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA,Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町２丁目２番１号 新大手町ビル３３１ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

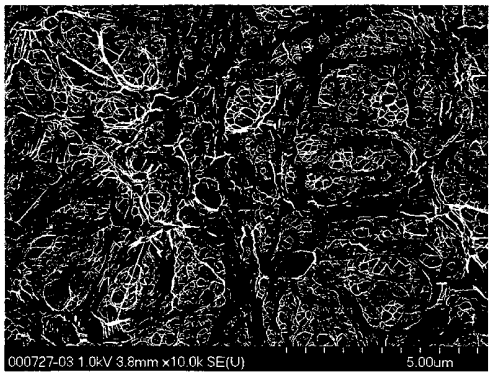
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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。

(54) **Title:** MICROPOROUS FILM AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 微多孔膜およびその製造方法



(57) **Abstract:** A microporous film being made of a polyethylene resin of a weight average molecular weight of less than 380,000 and having a porosity of 50 to 95 % and an average pore diameter of 0.01 to 1 μm, which comprises a framework of a three-dimensional network in which macrofibrils having an average diameter of 0.2 to 1 μm are connected with one another over the whole microporous film and openings being formed by the framework and having an average diameter of 0.1 μm or more and less than 3 μm, wherein the opening forms a screen through the bridging with microfibrils being branched from the macrofibrils and having an average diameter of 0.01 μm or more and less than 0.2 μm.

[続葉有]

WO 02/072248 A1

(57) 要約:

重量平均分子量が３８万未満のポリエチレン樹脂からなる気孔率５０～９５％、平均孔径０．０１～１μｍの微多孔膜であって、平均直径０．２～１μｍのマクロフィブリルが微多孔膜全体に亘って相互に連結した三次元網目状の骨格と、該骨格により形成された平均直径０．１μｍ以上３μｍ未満の開口部とからなり、開口部は、マクロフィブリルから分岐した平均直径０．０１μｍ以上０．２μｍ未満のミクロフィブリルによって橋架けされてスクリーンを形成している微多孔膜。

微多孔膜およびその製造方法

技術分野

本発明は、微多孔膜に関する。特に、血漿製剤やバイオ医薬品等からウィルスや細菌等の病原体を除去する医用分離フィルター、半導体製品を製造するのに使用されるフォトレジスト等の薬液ろ過や、ＬＳＩや液晶製造時のウェットステーションでの循環ろ過に使用する電子産業用フィルター、油水分離フィルターや液ガス分離フィルター等の産業プロセス用フィルター、上下水の浄化を目的とする水処理用分離膜、リチウムイオン電池等の非水電解液系電池用セパレーター、ニッケル水素電池等のアルカリ電解液系電池用セパレーターの前駆体、及びポリマー電池用の固体電解質支持体等の広範囲な用途に利用できる微多孔膜に関する。

背景技術

半導体製品を製造するのに使用される薬液や処理水等から微粒子や固形不純物を除去する電子産業用フィルターに用いられる微多孔膜が、近年、種々の高分子材料を用いて開発されている。

これらの微多孔膜に用いられる高分子材料としては、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースアセテート、ポリフッ化ビニリデン、及びポリテトラフルオロエチレンが一般的である。このような高分子材料の中で、電子産業用フィルターとしての使用に耐え得る、耐薬品性に富む材料は、ポリエチレンとポリテトラフルオロエチレンのみである。ポリテトラフルオロエチレンは含フッ素化合物であり、最近は廃棄物処理等の問題を有しているのに対して、ポリエチレンは、廃棄物に関する問題も少なく、しかも安価であり、成形加工性に富むため、有用な材料といえる。

上記の半導体製品は、年々微細パターン化する傾向にあり、現在ではサブミクロンのサイズにまで到達している。これに対し、半導体製品に使用される薬液や処理水中に含まれる微粒子の管理サイズは、上記パターンサイズの１／２以下を要求される。したがって、ろ過対象の微粒子サイズに応じて、微多孔膜に要求さ

れる平均孔径は０．０５～０．５μｍもの広範囲に及ぶ。

血漿製剤やバイオ医薬品等の製剤を人体に投与する際に、製剤中に含まれるかもしれない細菌、ウィルス、及び病原性蛋白等の病原体に対する危機感がクローズアップされている。このような病原体を物理的に除去する技術として、分離膜による膜ろ過法が有用な手段として脚光を浴びつつある。このような用途に使用される微多孔膜は、一般に医用分離フィルターと呼ばれる。

ウィルスの種類としては、直径０．０２～０．０３μｍのパルボウィルス、ポリオウィルス、ＥＭＣウィルス、Ａ型肝炎ウィルス等のように極めて小さなサイズのものから、直径０．０４～０．０７μｍのＢ型肝炎ウィルス、ＳＶ４０ウィルス、ＢＶＤウィルス、シンドビスウィルス等のように中程度のサイズのもの、そして、直径０．０８～０．１０μｍのＨＩＶウィルス等のように大きなサイズのものがある。このようなウィルス群を、そのサイズに合わせて膜ろ過法によって物理的に除去するためには、平均孔径０．０１～０．１μｍの範囲で自由に孔径を制御できる技術と高い微粒子阻止性能が必要となる。

製剤の成分である蛋白質は、疎水性吸着を生じ、分離膜の微孔に目詰まりをひき起こして分離膜の処理量を低下させたり、製剤の成分を変質させるトラブルが起きる。したがって、このような蛋白質吸着を防ぐために、医用分離フィルターは親水性材料等の蛋白質非吸着性物質で被覆されている必要がある。このような要求から、医用分離フィルターの素材としては、多くの場合、親水性を付与し得る素材であることが好ましい。

また、微多孔膜を医用分離フィルターとして使用する際には、フィルターを構成する材料に付着している病原体を何らかの方法によって滅菌処理することが不可欠である。滅菌処理方法には、薬剤滅菌法、γ線滅菌法、電子線滅菌法、及び高圧蒸気滅菌法がある。薬剤滅菌法は薬剤を使用するため、人体に有害な薬剤がフィルターに残留する可能性があり、適用範囲が限定される。γ線滅菌法や電子線滅菌法は、病原体の死骸がフィルターに残留するため、敬遠される場合がある。したがって、広く利用されている滅菌方法は、上述の問題点が無い高圧蒸気滅菌法である。高圧蒸気滅菌をフィルターに施すためには、微多孔膜に耐熱性が要求されることになる。

このような血漿製剤、バイオ医薬品、及び半導体薬液は、一般に高粘度の液体であるため、ろ過処理速度が遅く、生産性に問題を抱えている。このような問題を解決するために、極めて高い透過速度を有する微多孔膜が有用となる。また、高粘度の液体を取り扱うと、ろ過圧力が高くなる傾向にあり、破断、破裂、損傷、寸法変形などが起こらない高強度な微多孔膜が必要となる。特に、微小孔径となる程、微多孔膜にかかるろ過圧力は高くなり、膜強度に対する要求が更に強くなる。

ポリエチレン製の微多孔膜に関する従来技術として、特開昭５７－６６１１４号公報及び特開平５－４９８７８号公報には、ラメラ延伸開孔法による一軸延伸で製造された中空糸状の微多孔膜が開示されている。この公報において得られた微多孔膜は、一軸延伸方向に配列したミクロフィブリルの配列方向とは直角方向に連結した、結節部ないしスタックドラメラからなる短冊状構造を有する。スタックドラメラからなる結節部は一見して紐状の形態をしているが、延伸により配向された構造物ではなく、本発明の微多孔膜に見られるマクロフィブリルとは明確に異なる構造物である。このため、一軸延伸方向に直角の方向の強度が低い、という問題があった。

特開平６－３２５７４７号公報には、ミクロフィブリルからなる葉脈状開孔構造を有する非水電解液電池用セパレーターが開示されている。この公報における微多孔膜は、実質的に超高分子量ポリエチレンからなり、可塑剤を使用する相分離法により、希薄な溶液から調製されたシート状の成形体から可塑剤を除去した後に二軸延伸して得られる。しかし、この公報における微多孔膜は、マクロフィブリルに囲まれた３～１０μｍもの粗大な開口部を有しており、また、膜厚方向のマクロフィブリルの積層段数は膜厚１μｍあたり僅かに０．３～０．５段であるため、微粒子阻止性能を保証できない、という懸念があった。

米国特許第５２３８６２３号公報には、ポリオレフィン溶液をパターン化された冷却ロールに接触させて冷却固化させることにより、微多孔膜の表面にスキンが有る領域と無い領域をパターン化させて形成させる微多孔膜の製造方法が開示されている。該公報では、高密度ポリエチレン２０重量％と鉱油８０重量％が使用され、相分離法により形成された多孔質シートを２×２倍に二軸延伸して微

多孔膜が得られている。しかし、該公報において得られた微多孔膜は、希薄なポリエチレン溶液から調製された結果、相分離によって形成された球晶が粗大なものであったため、延伸とともに球晶間隙が拡張されて形成された開口部の直径は１０μｍと粗大なものとなり、マクロフィブリル骨格は脆弱で強度が低いという問題があった。

特開昭５９－６４６４０号公報には、非孔質粒子が互いに分離され、かつ、隣接する粒子を複数のミクロフィブリルが連結した多孔構造を有するシート状の微多孔膜が開示されている。この公報の微多孔膜に見られる非孔質粒子とは、相分離法により形成された球晶である。また、この公報の微多孔膜は、相分離法により調製された多孔質シートを延伸して得られる。しかし、延伸倍率は、延伸応力が降伏を示す降伏点近傍での延伸倍率、すなわち１．５倍程度に制限されるため、球晶は伸長変形しないためにマクロフィブリルとならず、配向が付与されていないので強度が低い、という問題点があった。

特開平７－２２８７１８号公報には、ラメラ結晶からなる、均一にミクロフィブリル化した多孔構造を有する微多孔膜が開示されている。この公報における微多孔膜は、実質的に超高分子量ポリエチレンからなり、可塑剤を使用する相分離法により希薄な溶液から調製されたシート状の成形体を二軸延伸した後に、可塑剤を除去して得られる。しかし、この公報における微多孔膜は、マクロフィブリル及びそれに囲まれた開口部を有さないために、分離膜に要求される高い透過性能を持たない。

発明の開示

本発明は、高い透過性能、高い微粒子阻止性能、及び高い強度性能により特徴付けられるポリエチレン樹脂からなる微多孔膜を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、強度を維持しつつ、従来に無い高い透過性能を発現する微多孔膜を得ることに成功し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、

［１］　重量平均分子量が３８万未満のポリエチレン樹脂からなる気孔率５０～９５％、平均孔径０．０１～１μｍの微多孔膜であって、平均直径０．２～１

μmのマクロフィブリルが微多孔膜全体に亘って相互に連結した三次元網目状の骨格と、該骨格により形成された平均直径０．１μm以上３μm未満の開口部とからなり、開口部は、マクロフィブリルから分岐した平均直径０．０１μm以上０．２μm未満のミクロフィブリルによって橋架けされてスクリーンを形成していることを特徴とする微多孔膜、

［２］　前記マクロフィブリルが相互に連結した三次元網目状の骨格を形成しつつ、微多孔膜の膜厚方向に積層した断面構造を有し、膜厚１μmあたりの積層段数が０．５を超えている［１］記載の微多孔膜、

［３］　架橋構造を有し、ゲル分率が１～９９ｗｔ％である［１］又は［２］記載の微多孔膜、

［４］　１２１℃の熱水浸漬試験における二軸方向の熱収縮率が０～２５％である［１］、［２］又は［３］記載の微多孔膜、

［５］　（ａ）重量平均分子量が３８万未満のポリエチレン樹脂３０～５０ｗｔ％、及び該ポリエチレン樹脂と混合した際に熱誘起型固液相分離を発現する可塑剤５０～７０ｗｔ％を含む組成物を、溶融混練して均一分散させた後に冷却固化させて成形体とする工程、

（ｂ）上記工程（ａ）の後に該可塑剤の実質的部分を除去する工程、及び

（ｃ）上記工程（ｂ）の後に、２～４倍の延伸倍率で少なくとも一軸方向に少なくとも１回の延伸を行う工程、

を含む微多孔膜の製造方法、

［６］　８０～１４０℃での加熱処理の工程を含む［５］記載の方法、

［７］　前記加熱処理の工程が、熱固定、熱緩和及び熱水処理の群から選ばれる工程であることを特徴とする［６］記載の方法、

［８］　架橋処理の工程を含む［５］、［６］又は［７］記載の方法、

［９］　前記架橋処理の工程が、電子線、γ線及び紫外線からなる群から選ばれる放射線を照射する工程である［８］記載の方法、

［１０］　親水処理の工程を含む［５］、［６］、［７］、［８］又は［９］記載の方法、

［１１］　前記親水処理の工程が、グラフト処理、コーティング処理及び酸化

処理からなる群から選ばれる工程である［１０］記載の方法、

［１２］　［5］、［6］、［7］、［8］、［9］、［１０］又は［１１］記載の方法で得られた微多孔膜、

［１３］　［1］、［2］、［3］、［4］又は［１２］記載の微多孔膜を用いる電子産業用フィルター、及び

［１４］　［1］、［2］、［3］、［4］又は［１２］記載の微多孔膜を用いる医用分離フィルター、

である。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の微多孔膜の表面構造を表す模式図である。

図２は、本発明の微多孔膜の断面構造を表す模式図である。

図３は、本発明の熱誘起型固液相分離と同定される組成物、及び熱誘起型液液相分離と同定される組成物の混練トルク特性図である。

図４は、本発明の実施例１において得られた微多孔膜の表面構造を示す走査型電子顕微鏡写真（撮影倍率１００００倍）である。

図５は、本発明の実施例１において得られた微多孔膜の断面構造を示す走査型電子顕微鏡写真（撮影倍率１００００倍）である。

図６は、本発明の実施例２において得られた微多孔膜の表面構造を示す走査型電子顕微鏡写真（撮影倍率１００００倍）である。

図７は、本発明の実施例２において得られた微多孔膜の断面構造を示す走査型電子顕微鏡写真（撮影倍率１００００倍）である。

図８は、本発明の比較例１において得られた微多孔膜の表面構造を示す走査型電子顕微鏡写真（撮影倍率１００００倍）である。

図９は、本発明の比較例１において得られた微多孔膜の断面構造を示す走査型電子顕微鏡写真（撮影倍率１００００倍）である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の微多孔膜は、シート状、フィルム状、又は中空糸状の形態であることが好ましく、中でも、シート状又はフィルム状の形態であることがより好ましい。

本発明の微多孔膜の膜厚は、好ましくは２６μｍ～１ｍｍ、より好ましくは３

０μｍ～５００μｍ、最も好ましくは３５μｍ～１００μｍである。膜厚が２６μｍ未満であると、微多孔膜の強度や微粒子阻止性能が不十分となり、１ｍｍを超えると透過性能が低下する傾向があり好ましくない。

本発明の微多孔膜の気孔率は、５０～９５％であり、好ましくは７０～９５％、より好ましくは７１～８０％である。気孔率が５０％未満であると透過性能が不十分となり、９５％を超えると微多孔膜の強度や微粒子阻止性能が不十分となるため好ましくない。

本発明の微多孔膜の平均孔径は、０．０１～１μｍであり、好ましくは０．０１５～０．５μｍ、より好ましくは０．０２～０．３μｍである。平均孔径が０．０１μｍ未満である場合、透過性能が低下する。一方、平均孔径が１μｍを超えるような微多孔膜は産業上有用ではない。

本発明の微多孔膜の孔径分布は、好ましくは１．０～１．８、より好ましくは１．１～１．７、最も好ましくは１．２～１．６である。孔径分布は、微多孔膜の平均孔径に対する最大孔径の比で定義される。平均孔径は微多孔膜の透過性能を左右する要素であるのに対し、最大孔径は微多孔膜の微粒子阻止性能を左右する要素である。孔径分布が１．０未満であるような微多孔膜を製造することは不可能である。一方、孔径分布が１．８を超えると微粒子阻止性能を悪化させる傾向があり好ましくない。

本発明の微多孔膜の透水量は、好ましくは０．１×１０$^{-9}$ｍ^{3}／秒・ｍ^{2}・Ｐａ以上、より好ましくは０．３×１０$^{-9}$ｍ^{3}／秒・ｍ^{2}・Ｐａ以上、最も好ましくは０．５×１０$^{-9}$ｍ^{3}／秒・ｍ^{2}・Ｐａ以上である。透水量は前記平均孔径に左右されるため、透水量のみで一概に優劣を評価するわけにはいかないが、透水量が０．１×１０$^{-9}$ｍ^{3}／秒・ｍ^{2}・Ｐａ未満であると、ろ過処理量の低下を来す原因となり好ましくない。

本発明の微多孔膜のマトリクス突き刺し強度は、好ましくは０．１０Ｎ以上であり、より好ましくは０．１３Ｎ以上、最も好ましくは０．１５Ｎ以上である。突き刺し試験における最大荷重として求められる突き刺し強度は、本質的に、微多孔膜の膜厚と気孔率に左右される値であり、本発明のような極めて高い気孔率を有する微多孔膜の強度の指標としては不適切である。したがって、本発明にお

ける微多孔膜の真の強度を評価する指標としてのマトリクス突き刺し強度とは、突き刺し試験における最大荷重を前記膜厚及び気孔率によってポリマーマトリクスの厚み１μｍあたりの強度として規格化したものである。マトリクス突き刺し強度が０．１０Ｎ未満であると、微多孔膜の力学的耐久性が不足するため、例えば、微多孔膜を電子産業用フィルターとしての用途に使用する場合、ろ過圧力に耐えられず膜が破断する可能性があり好ましくない。

本発明の微多孔膜の多孔構造は、マクロフィブリルが微多孔膜全体に亘って相互に連結した三次元網目状の骨格と、該骨格により形成された開口部とからなり、開口部は、マクロフィブリルから分岐したミクロフィブリルによって橋架けされてスクリーンを形成していることを特徴とする。

図１は、本発明の微多孔膜の表面の模式図、図２は、その断面の模式図である。

図１及び２において、本発明の微多孔膜は、三次元網目状の骨格を形成しているポリエチレンのマクロフィブリル１、マクロフィブリルから分岐し、マクロフィブリルの骨格間を橋架けしているミクロフィブリル２、マクロフィブリル１の相互の間隙に形成された空間である開口部３、及び開口部に形成されたスクリーン４からなっている。

開口部３は、膜厚方向にスクリーン４を介して連通している。ミクロフィブリル２は、延伸により高度に配向した微細な構造体であり、紐状ないし繊維状等の形状を呈している。マクロフィブリル１は、ミクロフィブリルが数本ないし数十本の単位で密着し結束した構造体である。スクリーン４は、ミクロフィブリルが開口部を橋架けすることにより、開口部に形成された網目状の薄い層である。

本発明の微多孔膜の多孔構造の機能は、マクロフィブリルからなる骨格が微多孔膜の強度を担い、開口部は流体が透過する経路となり、そして、開口部を橋架けする無数のミクロフィブリルからなるスクリーンが微粒子を捕捉することである。

本発明の微多孔膜に見られるミクロフィブリルの平均直径は０．０１μｍ以上０．２μｍ未満であり、好ましくは０．０３～０．１７μｍ、より好ましくは０．０５～０．１５μｍである。

後述するように、ミクロフィブリルとは直径が０．２μ未満であるフィブリル

を指し、その平均直径とは、０．２μ未満のフィブリルの直径の平均値を指す。

平均直径が０．０１μm未満のミクロフィブリルは存在しない。

本発明の微多孔膜の骨格を形成するマクロフィブリルの平均直径は０．２～１μm、好ましくは０．２５～０．８μm、より好ましくは０．２８～０．５μm である。マクロフィブリルの平均直径が１μmを超えると、微多孔膜の多孔構造が粗大となり、微粒子を阻止する性能が低下するため望ましくない。

本発明の微多孔膜に見られる開口部の平均直径は０．１μm以上３μm未満であり、好ましくは０．５～２．５μm、より好ましくは１～２．５μmである。開口部の平均直径が０．１μm未満であると、透過性能が低下するため望ましくない。一方、開口部の平均直径が３μm以上となると微粒子阻止性能や強度が低下するため好ましくない。

開口部の平均直径は、後述するように、本発明の微多孔膜の表面多孔構造に見られるマクロフィブリル骨格により囲まれた開口の直径を円相当径として計測し、平均化した値である。

開口部の平均直径は、後述する微多孔膜の製造条件により制御することができる。すなわち、ポリエチレン樹脂と可塑剤からなる組成物中に占めるポリエチレン樹脂の重量分率を３０～５０ｗｔ％とし、かつ延伸倍率を２～４倍とすることにより、０．１μm以上３μ未満の範囲に調節することができる。

本発明の微多孔膜のフィブリル分散度は、好ましくは０．５～０．９５であり、より好ましくは０．５５～０．９、最も好ましくは０．６～０．８である。フィブリル分散度とは、微多孔膜を構成するマクロフィブリル及びミクロフィブリルからなるフィブリル群の直径に対する標準偏差と平均直径との比をいう。本発明の微多孔膜のように、相対的に大きい直径を有するマクロフィブリルと相対的に小さい直径を有するミクロフィブリルが存在する場合に、フィブリル分散度が概ね０．５～０．９５の範囲となる。フィブリル分散度が上記範囲にあると、微多孔膜の透過性能、微粒子阻止性能、及び強度性能のバランスが優れているため好ましい。

本発明の微多孔膜のフィブリル配向度は、好ましくは０．０１～０．２５であり、より好ましくは０．０１～０．２３、最も好ましくは０．０１～０．２であ

る。フィブリル配向度とは、微多孔膜の表面におけるフィブリル群の方向性を評価した指標であり、本発明の微多孔膜の表面構造に見られるように、ほぼ方向性を持たないフィブリル群から構成されている場合に、フィブリル配向度が概ね０．０１～０．２５の範囲となる。フィブリル配向度が０．２５を超えると、本発明のように極めて高い気孔率を有する微多孔膜の場合には、引き裂き破壊が発生し易くなり好ましくない。

本発明の微多孔膜における、特に、断面構造の特徴としては、マクロフィブリルが相互に連結した三次元網目状の骨格を形成しつつ、マクロフィブリルが微多孔膜の膜厚方向に積層した形態を有する。電子顕微鏡による観察では、マクロフィブリルからなる骨格に囲まれた開口部は、膜厚方向に扁平な楕円形状の空泡を形成し、あたかも隔壁によって閉塞されているように見える。しかし、開口部はミクロフィブリルによって橋架けされて形成されたスクリーンを形成しており、スクリーンは極めて連通性が高く、透過性能を阻害する隔壁とはなっていない。

本発明の微多孔膜のマクロフィブリルの膜厚１μｍあたりの積層段数は、０．５を超えることが好ましく、より好ましくは０．７～５、最も好ましくは１～３である。積層段数が０．５以下であると、微多孔膜の強度を担うマクロフィブリル骨格が脆弱となり強度が低下しやすくなり、また、微粒子を捕捉するためのスクリーンの数が減るため微粒子阻止性能が低下しやすくなり好ましくない。一方、積層段数が多くなり過ぎると、気孔率が低下して透過性能が低下する傾向にあり好ましくない。

本発明の微多孔膜は、架橋構造を有し、ゲル分率が１～９９ｗｔ％であることが好ましく、より好ましくは５～９９ｗｔ％、そして最も好ましくは１０～９９ｗｔ％である。架橋構造を規定するゲル分率が１ｗｔ％未満であると耐熱性能が不十分となる。ゲル分率が９９ｗｔ％を超える場合には、過度の放射線照射が必要となり、照射損傷によるポリマーの劣化等により、強度性能が低下する懸念がある。

本発明の微多孔膜は、１２１℃の熱水浸漬試験における二軸方向の熱収縮率が０～２５％であることが好ましく、より好ましくは０～２２％、そして最も好ましくは０～２０％である。上記の熱収縮率とは、微多孔膜を医用分離フィルター

として使用する際に要求される蒸気滅菌に対する耐久性の指標である。したがって、微多孔膜の縦横二軸方向の熱収縮率は、何れも０～２５％であることが好ましい。熱収縮率が２５％を超えると、蒸気滅菌の際に、微多孔膜が寸法変化や透過性能の低下を来たすため好ましくない。一方、熱収縮率が０％未満となる場合は、微多孔膜が熱膨張することを意味するが、このようなケースは極めてまれである。

本発明の微多孔膜は、ポリエチレン樹脂及びポリエチレン樹脂と混合した際に熱誘起型固液相分離を発現する可塑剤を含む組成物を溶融混練して均一溶液とした後に冷却固化させて成形体とし、次に、可塑剤の実質的部分を除去して多孔質成形体とし、その後に延伸倍率２～４倍で少なくとも一軸方向に少なくとも１回の延伸を行うことにより製造する。

製造に際して、１２０℃での変形試験における降伏点応力が１．５ＭＰａ以上の多孔質成形体を使用することが好ましく、平均直径１～１０μｍの球晶からなる球晶構造を有する多孔質成形体を使用するとより好ましい。

本発明において使用するポリエチレン樹脂は、通常の押出、射出、インフレーション、及びブロー成形に使用するエチレン系重合体であり、ホモ重合体及び共重合体をそれぞれ単独で、又はこれらを混合して使用することができる。共重合体としては、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、又は１－オクテン等との共重合物が挙げられる。ポリエチレン樹脂の代表例としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等があり、中でも、高密度ポリエチレンが加工性等の点から好ましい。

本発明において使用するポリエチレン樹脂の重量平均分子量は、３８万未満であり、好ましくは３５万未満、より好ましくは３０万未満である。平均分子量は、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定等により得られる重量平均分子量を指すものであるが、一般に、平均分子量が１００万を超えるような樹脂については、正確なＧＰＣ測定が困難であるので、その代用として粘度法による粘度平均分子量をあてることができる。一般に高分子量ポリエチレンないし超高分子量ポリエチレンと称されるような重量平均分子量が３８万以上となるポ

リエチレン樹脂を使用すると、積層段数が減少する傾向にあり、微粒子阻止性能が低下する。

本発明の微多孔膜の効用を阻害しない範囲で、更に、熱可塑性樹脂を混合しても差し支えない。熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン樹脂、ポリ４－メチル１－ペンテン樹脂等のポリオレフィン樹脂や、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及びポリアセタール樹脂等が使用できる。

本発明において使用する可塑剤は、ポリエチレン樹脂と混合した際に、樹脂の結晶融点以上において均一溶液を形成し、かつ、熱誘起型固液相分離を発現する不揮発性溶媒である。可塑剤の形態は、概ね常温２０℃において、液体であっても固体であっても差し支えない。また、可塑剤は単独で使用しても、２種以上の可塑剤を混合して使用しても差し支えない。熱誘起型相分離とは、樹脂及び可塑剤を含む均一な一相溶液に温度刺激を与えることにより誘発される相分離のことをいう。熱誘起型相分離には、上記の一相溶液が樹脂リッチな固相と可塑剤リッチな液相とに相分離する形態と、樹脂が濃厚な液相と希薄な液相とに相分離した後に濃厚な液相が固化する形態とがある。前者を熱誘起型固液相分離、後者を熱誘起型液液相分離と呼ぶ。

このような熱誘起型固液相分離を発現する可塑剤としては、ステアリン酸エステル等の長鎖アルキルエステル類、ステアリルアルコール等の高級脂肪酸アルコール類、流動パラフィンやパラフィンワックス等の炭化水素系可塑剤等が挙げられ、中でも、流動パラフィンが好適である。

一方、本発明においては、熱誘起型液液相分離を発現する可塑剤を使用すると、得られた微多孔膜は、孔径が大きくなり過ぎたり、積層段数が小さくなる傾向があり、微粒子阻止性能を損なう懸念がある。

本発明において使用するポリエチレン樹脂と可塑剤の比率については、実行可能な混練温度において均一溶液を得ることができ、かつ、成形体を形成し得るのに充分な比率である必要がある。具体的には、ポリエチレン樹脂と可塑剤からなる組成物中に占めるポリエチレン樹脂の重量分率は、３０～５０ｗｔ％であり、好ましくは３３～４５ｗｔ％、より好ましくは３６～４５ｗｔ％である。ポリエ

チレン樹脂の重量分率が３０ｗｔ％未満であると、開口部の直径が大きくなったり、マクロフィブリルの積層段数が小さくなり、膜強度の低下や微粒子阻止性能の低下を来すため好ましくない。一方、ポリエチレン樹脂の重量分率が５０ｗｔ％より大きいと、多孔構造の成形体を得難くなる傾向にあり、透過性能に劣るものとなり望ましくない。

本発明において、多孔質成形体は熱誘起型固液相分離により形成される球晶からなる球晶構造を有していることが必須である。球晶とは、ポリエチレン樹脂からなる放射状に成長した球状の結晶をいう。本発明の微多孔膜の構造的特徴であるマクロフィブリルは、球晶が延伸により伸長された結果、形成されたものである。開口部は、球晶の相互間に存在するミクロボイド、又は球晶相互間の接合が微弱な部分が延伸により空間的に拡張したものである。球晶の平均直径は１～１０μｍであることが好ましく、より好ましくは１～５μｍ、最も好ましくは１～３μｍである。球晶の平均直径が１μｍ未満となると、生産上、実行不可能な非常に速い冷却固化速度を要するため不利である。また、球晶の平均直径が１０μｍを超えると、製造される微多孔膜の開口部の拡大や積層段数の低下をもたらし、強度性能や微粒子阻止性能を阻害するため好ましくない。

本発明において、シート状の成形体は、ポリエチレン樹脂と可塑剤の均一溶液をＴダイ等を介してシート状に押し出すか、圧縮成形機を使用してシート状に圧縮成形し、その後、熱伝導体に接触させて、樹脂の結晶化温度より充分に低い温度まで冷却することにより製造する。熱伝導体としては、金属、水、空気、又は可塑剤自身が使用できるが、特に、金属製のロールに接触させて冷却する方法が最も熱伝導の効率が高く好ましい。また、金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込む等してカレンダー成形又は熱間圧延を施すと、更に熱伝導の効率が高まり、相分離により生成する球晶の大きさを相対的に小さく制御することができるため好ましい。

この際のロール温度は、好ましくは２０～１３０℃、より好ましくは２０～１００℃、最も好ましくは２０～６０℃である。ロール温度が２０℃未満であることは生産上において実用的ではない。ロール温度が１３０℃を超えると、球晶の大きさが大きくなり微粒子阻止性能が低下するので好ましくない。

本発明において、中空糸状の成形体を得る方法は、例えば、ポリエチレン樹脂と可塑剤の均一溶液を中空紡口等を介して中空状又は筒状に押し出し、押し出し物を冷媒浴中に引き込んだり、及び／又は該押し出し物の中空形態の内側に冷媒を通す等して冷却固化させる。

本発明において、成形体から可塑剤を抽出する第一の方法は、抽出溶剤が入った容器中に所定の大きさに切り取った成形体を浸漬し充分に洗浄した後に、付着した溶剤を風乾させるか、又は熱風によって乾燥させることにより多孔質成形体を得る。この際、浸漬の操作や洗浄の操作を多数回繰り返して行うと多孔質成形体中に残留する可塑剤が減少するので好ましい。また、浸漬、洗浄、乾燥の一連の操作中に成形体の収縮を抑えるために、その端部を拘束することが好ましい。

可塑剤を抽出する第二の方法は、抽出溶剤で満たされた槽の中に連続的に成形体を送り込み、可塑剤を除去するのに充分な時間をかけて槽中に浸漬し、しかる後に付着した溶剤を乾燥させることにより多孔質成形体を得る。この際、槽内部を多段分割することにより濃度差が生じた各槽に順次、成形体を送り込む多段法や、成形体の走行方向に対し逆方向から抽出溶剤を供給して濃度勾配を生じさせるための向流法のような公知の手段を適用すると、抽出効率が高められ好ましい。上記第一及び第二の方法においては、何れも可塑剤を成形体から実質的に除去することが重要である。また、抽出溶剤を、溶剤の沸点未満の範囲内で加温すると、可塑剤と溶剤との拡散を促進することができ抽出効率を高めることができるので更に好ましい。

本発明において使用する抽出溶剤は、ポリエチレン樹脂に対して貧溶媒であり、可塑剤に対して良溶媒であり、かつ、沸点が微多孔膜の融点より低いことが好ましい。このような抽出溶剤としては、例えば、ｎ－ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや１，１，１－トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトンや２－ブタノン等のケトン類が挙げられる。更に、環境適応性、安全性、衛生性を考慮すると、前記溶剤の中でもアルコール類及びケトン類が好適である。

本発明において、可塑剤を除去して得られた多孔質成形体に関して、１２０℃

において変形試験を行った場合の降伏点応力が、１．５ＭＰａ以上であることが好ましく、より好ましくは１．７ＭＰａ以上、最も好ましくは２．０ＭＰａ以上である。多孔質成形体の降伏点は変形倍率１．５倍近傍に存在し、本発明のような降伏点応力の高さが意味するところは定かでないが、本発明の微多孔膜のような特異な多孔構造の形成機構に関与している。降伏点応力が１．５ＭＰａ未満であると、本発明の微多孔膜を特徴付ける多孔構造が形成されない。

本発明において、可塑剤の実質的部分を除去する工程の後に、少なくとも一軸方向に、少なくとも１回の延伸を施すことが必須である。少なくとも一軸方向の延伸とは、縦方向一軸延伸、横方向一軸延伸、同時二軸延伸、又は逐次二軸延伸を指すものであり、中でも、同時二軸延伸又は逐次二軸延伸がより好ましい。少なくとも１回とは、１段延伸、多段延伸、多数回延伸のことをいう。

延伸温度は、縦方向／横方向ともに、２０～１４０℃であることが好ましく、より好ましくは３０～１３５℃、最も好ましくは５０～１２５℃である。延伸温度が２０℃未満であると、孔径が小さくなり過ぎる傾向があり、透過性能を阻害するため好ましくない。延伸温度が１４０℃を超えると、微多孔膜が融解することにより多孔構造が失われ、透過性能を損なうので好ましくない。

相分離法により得られた多孔質成形体を延伸する際にかかる延伸応力は、通常、延伸倍率１．５倍近傍に応力の降伏点が存在し、それ以下の延伸倍率では球晶の伸長変形が生じず、マクロフィブリルによる骨格が形成されない。延伸倍率２～４倍の範囲では、球晶の伸長変形に伴い、マクロフィブリルの三次元骨格及び開口部が形成される。

この際の延伸応力が大きい場合には、極めて多数のミクロフィブリルがマクロフィブリルから解離して開口部に微細なスクリーンを形成し、一方、延伸応力が小さい場合には、上記と比して少数のミクロフィブリルがマクロフィブリルから解離するに留まり、開口部にはやや粗いスクリーンが形成される。前者の場合には小孔径となり、後者の場合には大孔径となる傾向がある。そして、延伸倍率が４倍を超えると開口部が拡大し、定かではないが、マクロフィブリルからなる骨格が破壊される傾向にある。

したがって、延伸倍率は、縦方向／横方向ともに、一軸方向の倍率で２～４倍

であることが必須であり、好ましくは２．５～４倍、最も好ましくは３～４倍である。延伸倍率が４倍を超えると、微多孔膜の表面構造における開口部の平均直径が３μｍを超える粗大な多孔構造となるため微粒子阻止性能に劣るものとなる。同時に、延伸倍率が４倍を超えると、微多孔膜の強度が低下するため望ましくない。

一般的には、延伸倍率を高くするほど微多孔膜に配向を付与することができるので、高強度の微多孔膜を得ることができるが、本発明の微多孔膜の場合には、延伸倍率を高くしていくと４倍までは強度が増すが、４倍を超すと強度が低下する、という予期せぬ傾向が見られた。本発明者らは、この点について、鋭意研究の結果、このような強度に関する逆転の傾向は、微多孔膜の多孔構造に起因することを見いだした。すなわち、本発明における微多孔膜は、マクロフィブリルが骨格をなすことにより強度を担う機能を有するため、延伸倍率に伴って開口部が粗大化すると、マクロフィブリルからなる骨格が脆くなり、結果、強度が低下すると推測される。

本発明の微多孔膜を製造する工程で、更に加熱処理を施すことが好ましい。

加熱処理は、可塑剤を除去する前、延伸する前、及び／又は延伸した後に施すことができる。可塑剤を除去する前に加熱処理を行うことにより可塑剤を除去した際の微多孔膜の寸法安定性の向上を、延伸する前に加熱処理を施すことにより微多孔膜の強度の向上を、延伸した後に加熱処理を施すことにより耐熱性の向上を期待できる。

加熱処理の分類としては、熱固定、熱緩和、及び熱水処理等が挙げられる。熱固定とは、微多孔膜の端部を拘束する等して寸法変化をさせない環境下で行う加熱処理のことを指す。熱緩和とは、微多孔膜の寸法減少を許しながら行う加熱処理のことを指す。熱固定や熱緩和を行う方法としては、熱風循環式の恒温槽やテンター式延伸機を使用し微多孔膜に熱風や輻射熱を浴びせる方法、加熱温調した金属製のロール等に微多孔膜を接触させる方法がある。

そして、熱水処理とは、熱水中に微多孔膜を浸漬して行う加熱処理、及び熱媒としての熱水や水蒸気を微多孔膜に直接的に又は間接的に接触させて行う加熱処理のことを指す。熱水処理には、微多孔膜に付着している病原体を滅する蒸気滅

菌の役割、微多孔膜に含有するか又は付着する何らかの不純物や不要物を除去する役割がある。

加熱処理の温度は、好ましくは８０～１４０℃、より好ましくは１００～１３０℃である。加熱処理の温度が８０℃未満であると加熱処理の効果が得られず、１４０℃を超えると微多孔膜の細孔が閉塞して透過性が失われるため、いずれも好ましくない。

本発明においては、本発明の微多孔膜の特徴を害さない範囲内で、架橋処理及び／又は親水処理を施すことが好ましい。

架橋処理とは、微多孔膜を構成するポリエチレンに分子間架橋を形成させるための処理を指し、これにより耐熱性の向上が期待できる。架橋処理の時期としては、特に限定は無いが、延伸した後、加熱処理した後、又は延伸した後と加熱処理した後に施すと、耐熱性が更に良好となるため好ましい。架橋処理の方法としては、電子線、γ線、又は紫外線等の放射線を照射することにより、物理的に架橋する手法が好ましい。この際、放射線の照射は一度に実施してもよいが、数度に分けて照射しても差し支えない。また、微多孔膜に温風を当てたり、加熱ロールに接触させて温調する等して、照射の際の温度を比較的高温にすると、架橋効率が高められ、更に耐熱性が向上し好ましい。

放射線を照射する場合の吸収線量は、好ましくは１０～２０００ｋＧｙ、更に好ましくは５０～５００ｋＧｙ、最も好ましくは５０～２００ｋＧｙである。吸収線量が２０００ｋＧｙを超えるような過度の照射は、微多孔膜の強度低下を来すので好ましくない。

親水処理とは、本来、疎水性であるポリエチレン製の微多孔膜に親水性を付与する処理を指し、これにより、血漿製剤、バイオ医薬品、上下水道水、及び半導体製品の処理水などのような水系のろ過対象液をろ過することが可能となる。親水処理の順序は、特に限定はない。親水処理の方法としては、グラフト処理、コーティング処理、又は酸化処理の何れかを施すことが好ましい。

グラフト処理とは、微多孔膜への放射線の照射によりポリエチレン分子中に生成したラジカルに、親水性官能基を有するモノマーを反応させる処理のことである。

コーティング処理とは、自己親水性を有する薬剤やポリマーを微多孔膜にコートすることにより、ポリエチレンのマトリクスの表層に親水性を有するコート層を形成させる処理のことである。

酸化処理とは、例えばオゾンや酸などの酸化剤を使用したり、紫外線やプラズマ等を使用して、微多孔膜を構成するポリエチレン分子に直接的に酸素含有官能基を導入する処理のことである。

本発明において使用する組成物には、更に目的に応じて、酸化防止剤、結晶核剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、紫外線吸収剤等の添加剤を混合しても差し支えない。

本発明の微多孔膜は、血漿製剤やバイオ医薬品等からウィルスや細菌等の病原体を除去する医用分離フィルター、半導体製品を製造するのに使用されるフォトレジスト等の薬液ろ過や、ＬＳＩや液晶製造時のウェットステーションでの循環ろ過に使用する電子産業用フィルター、油水分離フィルターや液ガス分離フィルター等の産業プロセス用フィルター、上下水の浄化を目的とする水処理用分離膜、リチウムイオン電池等の非水電解液系電池用セパレーター、ニッケル水素電池等のアルカリ電解液系電池用セパレーターの前駆体、及びポリマー電池用の固体電解質支持体等の広範囲な用途に利用できる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

本発明に用いる試験方法は次の通りである。

（１）膜厚

ダイヤルゲージ（尾崎製作所製ピーコックＮＯ．２５）を使用して測定する。

（２）気孔率

微多孔膜の体積Ｖ（ｃｍ^3）と質量Ｗ（ｇ）を測定し、次式を用いて気孔率ε（％）を計算する。式中、ρは樹脂の密度（ｇ／ｃｍ^3）である。

$$\varepsilon = 100 \times (1 - W/(\rho \times V))$$

（３）マトリクス突き刺し強度

カトーテック社製圧縮試験機ＫＥＳ－Ｇ５を用いて、針先端の曲率半径０．５ｍｍ、突き刺し速度２ｍｍ／秒、測定温度２３±２℃の試験条件で突き刺し試験を行い、破壊点における最大荷重Ｅ（Ｎ）を観測する。最大荷重Ｅ、気孔率ε

（%）、及び膜厚ｔ（μｍ）から、次式の通りに規格化してマトリクス突き刺し強度Ｓ（Ｎ）とする。

Ｓ＝１００×Ｅ／（ｔ×（１００－ε））

（４）透水量

差圧９．８×１０^{4}Ｐａ、温度２５℃における純水の透過量ｒ（ｍ^{3}）を測定し、試料面積Ｙ（ｍ^{2}）、差圧Ｐ（Ｐａ）、及び測定時間τ（秒）から、次式の通りに計算して透水量Ｒ（ｍ^{3}／秒・ｍ^{2}・Ｐａ）とする。

Ｒ＝ｒ／（τ×Ｙ×Ｐ）

（５）平均孔径

ハーフドライ法に準拠し、湿潤液体として表面張力γが９～１６ｍＮ／ｍのフロンを使用して、乾燥曲線及び湿潤曲線について、印加圧力及び空気透過量の測定を行い、得られた乾燥曲線の１／２の曲線と湿潤曲線とが交わる圧力Ｐ$_{HD}$（Ｐａ）から、次式により平均孔径ｄ$_{HD}$（μｍ）を求める。

ｄ$_{HD}$＝２８６０×γ／Ｐ$_{HD}$

（６）孔径分布

バブルポイント法に準拠し、湿潤液体として表面張力γが９～１６ｍＮ／ｍのフロンを使用して、湿潤曲線について、印可圧力及び空気透過量の測定を昇圧モードで行い、得られた湿潤曲線における最初のバブルが発生した圧力Ｐ$_{BP}$（Ｐａ）から、次式により最大孔径ｄ$_{BP}$（μｍ）を求める。最大孔径と平均孔径の比（ｄ$_{BP}$／ｄ$_{HD}$）から、孔径分布を求める。

ｄ$_{BP}$＝２８６０×γ／Ｐ$_{BP}$

（７）スチレンラテックス阻止率

上述の方法により測定される平均孔径の値とほぼ同等のサイズを有するスチレンラテックスを使用して、微多孔膜の微粒子阻止性能を評価する。例えば後述する実施例２及び比較例２においては、平均粒径０．２５４μのスチレンラテックスを使用する。

平均粒径０．２５４μｍのスチレンラテックス０．００１５ｗｔ％、及び凝集抑止剤としてのドデシル硫酸ナトリウム０．０５ｗｔ％からなる水溶液を調製し測定原液とする。微多孔膜試料を用い、差圧９．８×１０^{3}Ｐａにおいて、上記

測定原液のろ過試験を行う。ろ液中に含まれるスチレンラテックス濃度を、分光光度計を使用して測定波長２５０ｎｍで測定し、阻止率（%）として算出する。

（８）重量平均分子量及び分子量分布

装置としてＷＡＴＥＲＳ（商標）／１５０－ＧＰＣ、カラムとしてＳｈｏｄｅｘ（商標）／ＧＰＣＡＴ－８０７／Ｓ（１本）及びＴｏｓｏｈ／ＴＳＫ－ＧＥＬＧＭＨ$_6$－ＨＴ（２本）、溶媒として１，２，４－トリクロロベンゼンを用い、１６０℃、２．５時間の条件で試料を溶解して試料濃度０．０５％（インジェクション量５００μｌ）に調整する。測定温度１４０℃にてＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定を行い、ポリスチレン標準試料に対してポリエチレン換算定数０．４８を用い３次で計算したキャリブレーションカーブから、重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）を求め、分子量分布Ｍｗ／Ｍｎを算出する。

（９）微多孔膜の多孔構造の観測

表面構造の観測に関しては、適当な大きさに切り取った微多孔膜を導電性両面テープにより試料台に固定し、厚み１０ｎｍ程度のオスミウムプラズマコーティングを施して検鏡用試料とする。超高分解能走査型電子顕微鏡装置（ＵＨＲＳＥＭ）を用いて、加速電圧１．０～２．０ｋＶ、撮影速度４０秒／フレームの条件下にて、所定倍率で微多孔膜の表面構造観察を行う。

断面構造の観測に関しては、適当な大きさに切り取った微多孔膜に洗浄等の前処理を施した上で、液体窒素温度にて凍結割断を行い断面を剖出する。これを試料台に固定した後、厚み１０ｎｍ程度のオスミウムプラズマコーティングを施し、検鏡用試料とする。前記表面構造観察において使用した装置及び条件下にて、所定倍率で微多孔膜の断面構造観察を行う。

（１０）画像処理による多孔構造解析

前記表面構造観察にて撮影した倍率が５０００～１００００倍の表面像写真をイメージスキャナーで読み取り、写真の単位面積あたりの情報量が２．６ｋＢ／ｃｍ^{2}のイメージ像を取得する。精密な多孔構造解析を行うためには、単位面積あたりの情報量を１～１０ｋＢ／ｃｍ^{2}とする。次に、イメージ像を、旭化成（株）製画像処理システムＩＰ－１０００ＰＣ型を用い、写真の単位面積あたり

の解像度８６７画素／ｃｍ^{2}にて手動二値化を行い、二値化画像を取得して多孔構造の解析を行う。精密な多孔構造解析を行うためには、単位面積あたりの解像度を５００～２０００画素／ｃｍ^{2}とする。手動二値化の際には、イメージ像における２ピークからなる濃淡分布の谷間にしきい値を設け、濃色ピーク（空孔部）と淡色ピーク（フィブリル部）を分離して二値化画像を得る。

（１１）ミクロフィブリル及びマクロフィブリルの平均直径、フィブリル分散度

前記画像処理システムを用い、微多孔膜の表面像写真から得られた前記二値化画像におけるフィブリル群の個々の直径を壁間距離法により測定し、直径０．２μｍ未満のフィブリル群の平均直径をミクロフィブリルの平均直径（μｍ）とし、直径０．２μｍ以上のフィブリル群の平均直径をマクロフィブリルの平均直径（μｍ）とする。

フィブリル群全体の平均直径χ（μｍ）と直径に対する標準偏差σ（μｍ）を計算し、次の関係式によりフィブリル分散度φを求める。

$$\phi = \sigma / \chi$$

（１２）フィブリル配向度

前記画像処理システムを用い、微多孔膜の表面像写真におけるフィブリル群の個々の方向分布を測定し、その方位角度を０～１８０°の範囲に１８分割し、分割された方位角度θ_i（°）におけるフィブリルの本数n_i（本）、及び全フィブリルの本数Ｎ（本）から頻度分布f_iを求め、次式によりフィブリル配向度λを絶対値として計算する。θ_{max}は最大頻度を与える方位角度を表し、ｉは１～１８の整数とする。

$$f_i = n_i / N$$

$$\lambda = \left| \Sigma \left(f_i \times \left(\cos^2 \left(\theta_{max} - \theta_i \right) - \sin^2 \left(\theta_{max} - \theta_i \right) \right) \right) \right|$$

（１３）開口部の平均直径

微多孔膜の表面像写真を用い、平均直径０．２μｍ未満のミクロフィブリルを消去して、前記画像処理システムにより２値化画像を取得し、画像解析を行う。個々の開口部面積Z_i（μｍ^2）、開口部数ｎ（個）を演算処理にて計数する。円周率をπとし、次式から円相当径D_i（μｍ）を算出する。円相当径D_iを平

均化したものを開口部の平均直径D（μm）と定義する。

$D_i = \sqrt{}（4 \times Z_i / \pi）$

$D = （\Sigma D_i）/ n$

（１４）マクロフィブリルの積層段数

微多孔膜の断面像写真を用いて、膜厚方向への開口部の積層個数ｎ（個）及び膜厚ｔ（μｍ）を測定する。積層個数は、微多孔膜の平面に対し法線方向に引いた線上を横切るマクロフィブリルの個数を計数し、この操作を少なくとも１０回繰返すことにより平均値として求める。断面構造において、開口部とマクロフィブリルは交互に積層した構造形態となっているため、次式により求まるφをマクロフィブリルの積層段数として定義する。

$\phi = n / t$

（１５）相分離機構の同定

（株）東洋精機製作所製ラボプラストミル（型式３０Ｃ１５０）に二軸スクリュー（型式Ｒ１００Ｈ）を装着したものを混練装置として使用する。ポリエチレン樹脂、可塑剤等を所定の比率で混合した組成物をラボプラストミルに投入し、スクリュー回転数５０ｒｐｍとして、所定の温度で溶融混練する。この際の混練時間は自由に選択できるが、混練トルクが安定するまでに必要とする時間や、樹脂の分解劣化の防止を考慮すると、５～１０分が好ましい。

次に、スクリュー回転数を１０ｒｐｍに設定し、スクリュー混練を継続したままヒーターを切断して混練物を空冷することにより、混練温度（℃）と混練トルク（Ｊ）との相関を測定し特性図を得る。特性図において、冷却に伴って混練トルクが急上昇する温度を固液相分離に伴う変曲点とみなすことができる。概ね、ポリエチレン樹脂と可塑剤からなる混合物は、後述する参考例２及び図３に示す通り、約１００℃～約１３０℃の範囲に前記固液相分離に伴う変曲点が存在する。ただし、特性図において、前記固液相分離に伴う変曲点より高い温度範囲において、冷却に伴って混練トルクが急降下する温度を有する場合があり、このような場合は液液相分離系と同定することができる。このような液液相分離系の例を参考例３及び図３に示す。したがって、冷却に伴って混練トルクが急上昇する温度を有し、かつ、混練トルクが急上昇する温度より高い温度範囲に、混練トルクが

急降下する温度を有さない相分離系を熱誘起型固液相分離と定義した。

（１６）変形試験における降伏点応力

試料として多孔質成形体を用い、装置として（株）東洋精機製作所製の試験二軸延伸機を使用し、変形温度１２０℃及び変形速度２０％／秒の条件下で、同時二軸方向の変形試験を行う。変形試験において、変形倍率１．５倍近傍に存在する降伏点の応力を測定し、降伏点応力（ＭＰａ）とする。

（１７）ゲル分率

ＡＳＴＭ－Ｄ２７６５に基づき、一定の大きさに切り取った試料を沸騰パラキシレン中で１２時間可溶分溶出操作を施した際の、溶出操作前の試料重量W_0（ｇ）と溶出操作後の残存重量W_1（ｇ）の比から、次式のようにゲル分率Ｇ（ｗｔ％）を算出する。

$G = 100 \times W_1 / W_0$

（１８）熱水浸漬試験及び熱収縮率

縦横約１０ｃｍ角に切り取った試料の寸法を測定した後、水中に浸漬し、高圧蒸気滅菌装置を使用して熱水浸漬試験を行う。試験条件としては、試験温度を１２１＋２℃、試験時間を３０分とする。試験終了後、試料を水中から引き上げて十分に乾燥した後、再び試料の寸法を測定する。

試験前の縦横の試料寸法をL^0_{MD}及びL^0_{TD}とし、試験後の縦横の試料寸法をL^1_{MD}及びL^1_{TD}とすると、縦横の熱収縮率C_{MD}及びC_{TD}（％）は次式のように定義する。

$C_{MD} = 100 \times (L^0_{MD} - L^1_{MD}) / L^0_{MD}$

$C_{TD} = 100 \times (L^0_{TD} - L^1_{TD}) / L^0_{TD}$

（１９）蛋白質吸着試験

ウシ免疫グロブリン溶液（Ｌｉｆｅ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製）を０．１５Ｎの食塩水で希釈して３ｗｔ％とする。更に生理食塩水で希釈して、１００ｐｐｍグロブリン溶液を調製し、波長２８０ｎｍにおける吸光度A_0（ａｂｓ）を測定する。

次に、調製した１００ｐｐｍグロブリン溶液から約１００ｍｌを採取し、これを浸漬液とし、含有するグロブリン重量X_0（ｇ）を算出する。また、微多孔膜

試料約０．１ｇを切り取り、正確に試料重量Ｗ（ｇ）を測定する。

微多孔膜試料を２３℃及び２４ｈの条件下において浸漬液に浸漬し、その後試料を引き上げる。再び、浸漬液の吸光度A_1（ａｂｓ）を測定することにより、試験後の浸漬液に含有するグロブリン重量X_1（ｇ）を算出し、次式の通りに吸着量α（ｍｇ／ｇ）を求める。

$$X_1 = X_0 \times A_1 / A_0$$

$$\alpha = (X_0 - X_1) / W$$

参考例１

高密度ポリエチレン（重量平均分子量２５万、分子量分布７、密度０．９５６）、及びポリエチレンに対して０．３ｗｔ％の２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾールをヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドし、３５ｍｍ二軸押出機に投入した。更に、組成物の比率が、ポリエチレン４０ｗｔ％に対して流動パラフィン（３７．８℃における動粘度７５．９ｃＳｔ）６０ｗｔ％となるように、押出機に流動パラフィンを注入して２００℃で溶融混練した。混練物を、コートハンガーダイを経て表面温度４０℃に制御された冷却ロール上に押出キャストすることにより、厚さ２００μｍのシート状の成形体を得た。

成形体を２－ブタノン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去した後、付着した２－ブタノンを乾燥除去し、多孔質成形体を得た。多孔質成形体の１２０℃における変形試験を行ったところ、降伏点応力は２．２ＭＰａであった。また、多孔質成形体の多孔構造を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、平均直径１．５μｍの球晶から構成された球晶構造を有していた。

参考例２

本発明の微多孔膜を形成させる相分離に関し、その機構を解析した。参考例１に記載の高密度ポリエチレン、流動パラフィン、及び２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾールからなる組成物を調製し、ラボプラストミルに投入した。混練温度２００℃、スクリュー回転数５０ｒｐｍで５分間の溶融混練を行い、樹脂温度及び混練トルクが安定するのを待った。次に、スクリュー回転数を１０ｒｐｍに設定し、スクリュー混練を継続したままヒーターを切断し、開始温度２００℃から混練物を空冷することにより、温度低下に伴う混練トルクの変化を観察し、相

分離機構の評価を行った。図３に示す特性図より、この組成物は熱誘起型固液相分離を発現することが判明した。

参考例３

可塑剤としてフタル酸ジ（２－エチルヘキシル）を使用し、混練温度を２３０℃としたこと以外は、参考例２と同様にして相分離機構の評価を行った。図３に示す特性図から、この組成物は１８０℃に熱誘起型液液相分離点を有する熱誘起型液液相分離を発現することが判明した。

実施例１

参考例１で得られたシート状の成形体を２－ブタノン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去した後に、付着した２－ブタノンを乾燥除去した。更に試験二軸延伸機を用い、縦延伸倍率並びに横延伸倍率を３倍に、縦延伸温度及び横延伸温度を７０℃に、縦延伸速度を５００％／秒に、並びに横延伸速度を２０％／秒に各々設定し、逐次二軸延伸を行い微多孔膜を得た。

得られた微多孔膜の構造解析及び性能評価を行った結果を表１に示す。図４及び５に、得られた微多孔膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。この微多孔膜は、マクロフィブリルからなる骨格から構成され、その開口部は、極めて微細に分散した多数のミクロフィブリルによって緻密なスクリーンが形成されており、その結果、平均孔径は極めて微小なものとなった。

実施例２

縦延伸温度及び横延伸温度を１２０℃に設定したこと以外は、実施例１に記載の方法と同様にして微多孔膜を得た。

得られた微多孔膜の構造解析及び性能評価を行った結果を表１に示す。図６及び７に、得られた微多孔膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。この微多孔膜は、マクロフィブリルからなる骨格から構成され、その開口部は、ミクロフィブリルによって橋架けされたスクリーンが形成されていた。得られた微多孔膜は高い透水量を有しており、しかも、平均粒径０．２５４μｍのスチレンラテックス粒子の阻止率を測定したところ９９％以上と高かった。

実施例３

縦延伸温度及び横延伸温度を５０℃に設定したこと以外は、実施例１に記載の

方法と同様にして微多孔膜を得た。

得られた微多孔膜の構造解析及び性能評価を行った結果を表１に示す。この微多孔膜は、マクロフィブリルからなる骨格から構成され、その開口部は、極めて微細に分散した多数のミクロフィブリルによって緻密なスクリーンが形成されており、その結果、平均孔径は極めて微小なものとなった。

比較例１

参考例１において得られたシート状の成形体を、試験二軸延伸機を用いて、縦延伸倍率及び横延伸倍率を３倍に、延伸温度を１２０℃に、延伸速度を２０％／秒に、各々設定し、同時二軸延伸を行った後に、２－ブタノン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去して微多孔膜を得た。

得られた微多孔膜の構造解析及び性能評価を行った結果を表１に示す。図８及び９に、得られた微多孔膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。この微多孔膜にはマクロフィブリルからなる骨格や開口部が存在せず、全体として均一に分散したミクロフィブリルから構成されていた。また、この微多孔膜は、気孔率が低く、透水量が不十分であった。

比較例２

超高分子量ポリエチレン（粘度平均分子量３００万、密度０．９５）、及びポリエチレンに対して０．３ｗｔ％の２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾールをヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドし、３５ｍｍ二軸押出機に投入した。更に、組成物の比率が、ポリエチレン１５ｗｔ％に対して流動パラフィン（３７．８℃における動粘度７５．９ｃＳｔ）８５ｗｔ％となるように、押出機に流動パラフィンを注入して２００℃で溶融混練した。混練物を、コートハンガーダイを経て表面温度１００℃に制御された冷却ロール上に押出キャストすることにより、厚さ８００μｍのシート状の成形体を得た。

得られた成形体を２－ブタノン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去した後に、付着した２－ブタノンを乾燥除去した。更に試験二軸延伸機を用い、縦延伸倍率及び横延伸倍率を６倍に、延伸速度を２０％／秒に、並びに延伸温度を１３５℃に設定し、同時二軸延伸を行い微多孔膜を得た。

表１に得られた微多孔膜の性能を示す。この微多孔膜の構造解析を行ったとこ

ろ、開口部の平均直径は９．５μｍに粗大化しており、また、膜厚１μｍあたりのマクロフィブリルの積層段数は僅かに０．４であった。得られた微多孔膜に関し、平均粒径０．２５４μｍのスチレンラテックス粒子の阻止率を測定したところ８９％であり、微粒子阻止性能が不十分であった。

実施例４

試験二軸延伸機を用い、表２に示す通り、縦延伸温度及び横延伸温度を１１０℃に、縦延伸倍率及び横延伸倍率を２～４倍に変更して逐次二軸延伸を行ったこと以外は、実施例１と同様にして微多孔膜を得た。

表２の実験番号１～３に得られた微多孔膜の性能を示す。得られた微多孔膜の孔径分布は狭く、微粒子阻止の性能上、好ましい態様を示した。この微多孔膜のマトリクス突き刺し強度は、実験番号３における延伸倍率４×４倍の際に最大となった。後述する比較例３のように延伸倍率５×５倍以上では、マトリクス突き刺し強度が低下する傾向が見られた。

比較例３

試験二軸延伸機を用い、表２に示す通り、縦延伸倍率及び横延伸倍率を、１．５、５及び６倍に変更して逐次二軸延伸を行ったこと以外は、実施例４と同様にして微多孔膜を得た。

表２の実験番号４～６に得られた微多孔膜の性能を示す。得られた微多孔膜の孔径分布は広く、好ましくない態様を示した。

比較例４

参考例１に記載の高密度ポリエチレン２０ｗｔ％、及び流動パラフィン８０ｗｔ％を、二軸押出機を使用して２００℃で溶融混練した。混練物をコートハンガーダイを経て冷却ロール上に押出キャストしたが、溶融粘性が低すぎるためシート状に成形できなかった。

改めて、ラボプラストミルを使用し、混練温度２００℃、スクリュー回転数５０ｒｐｍで５分間の溶融混練を行い混練物を得た。得られた混練物を２００℃に加熱した圧縮成形機を使用してシート状にプレスし、続いて水冷した圧縮成形機を使用して冷却固化させ、厚さ２００μｍのシート状の成形体を得た。

成形体を２－ブタノン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去した後、付着し

た２－ブタノンを乾燥除去し、多孔質成形体を得た。

次に、試験二軸延伸機を用い、縦延伸倍率及び横延伸倍率を２倍に、延伸速度を２０％／秒に、並びに延伸温度を１２０℃に設定し、同時二軸延伸を行い表３に記載の微多孔膜を得た。

この微多孔膜の構造解析を行ったところ、開口部の平均直径が１０μｍ、マクロフィブリルの平均直径が１．７７μｍの粗大化した構造を有しており、平均孔径が０．９３５μｍであり、孔径分布が１．７と広かった。また、マトリクス突き刺し強度は僅かに０．０４Ｎであり、強度性能が低かった。

比較例５

参考例１で得られたシート状の成形体を２－ブタノン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去した後に、付着した２－ブタノンを乾燥除去した。更に試験二軸延伸機を用い、縦延伸倍率及び横延伸倍率を１．７倍に、延伸温度を１２０℃に、延伸速度２０％／秒に各々設定して同時二軸延伸を行い、表３に記載の微多孔膜を得た。この微多孔膜の構造解析を行ったところ、マクロフィブリル骨格からなる開口部や、マクロフィブリルの積層構造は形成されておらず、本発明の微多孔膜が有する多孔構造を有していなかった。

実施例５

参考例１で得られたシート状の成形体を２－ブタノン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去した後に、付着した２－ブタノンを乾燥除去した。更に試験二軸延伸機を用い、縦延伸倍率及び横延伸倍率を３倍に、延伸温度を５０℃に、延伸速度を１０％／秒に各々設定して同時二軸延伸を行い、表４の実験番号７に記載の微多孔膜を得た。続いて、金属枠に固定した状態で熱風循環式恒温槽の中において５分間の加熱処理を行い、実験番号８～９に記載の微多孔膜を得た。表４に示す通り、加熱処理を施した微多孔膜の熱収縮率は向上していた。

実施例６

実施例５の実験番号８において得られた微多孔膜に、加速電圧１５０ｋＶ、及び照射温度２５℃の条件の下で、吸収線量を５０～１５０ｋＧｙの範囲で変更して電子線を照射し、架橋処理を施して、表４の実験番号１０～１２に記載の微多孔膜を得た。表４に示す通り、架橋処理を施した微多孔膜の熱収縮率は向上して

いた。

実施例７

実施例１で得られた微多孔膜に親水処理を施した。親水化剤として、ヒドロキシプロピルアクリレート８ｗｔ％、及びポリエチレングリコールジアクリレート１ｗｔ％を溶解したイソプロパノール溶液を調製した。この溶液に微多孔膜を５分間浸漬した後に引き上げ、微多孔膜の表面に付着している余分な溶液を十分に拭って除去した。

続いて、コバルト６０線源を使用し、吸収線量１００ｋＧｙの条件下でγ線を照射してグラフト処理を施した後、エタノールを使用して十分に洗浄し、親水処理された微多孔膜を得た。ここで、グラフト処理によるグラフトポリマーの重量増加分を測定したところ、ポリエチレン１００重量部に対して２２重量部であった。得られた微多孔膜の透水量は１．４×１０$^{-9}$ｍ^{3}／秒・ｍ^{2}・Ｐａであり、高い透過性能を有していた。

実施例８

実施例１及び実施例７において得られた微多孔膜に関し、１００ｐｐｍウシ免疫グロブリン溶液を使用して蛋白質吸着試験を行った。

実施例１で得られた微多孔膜の場合、微多孔膜１ｇあたりの吸着量は５６ｍｇであり、蛋白質の吸着が認められた。

一方、実施例７で親水処理を施された微多孔膜の場合、微多孔膜１ｇあたりの吸着量は０ｍｇであり、蛋白質の吸着が全く認められなかった。実施例７で得られた微多孔膜は医用分離フィルターとしての使用に好適であった。

表１

	実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２
膜厚　〔μｍ〕	４４	４４	４９	２１	３０
気孔率　〔%〕	８０	８０	７７	４５	６０
平均孔径　〔μｍ〕	０．０４８	０．２４４	０．０２５	０．０６０	０．２３９
孔径分布	１．５	１．５	１．５	１．６	１．９
透水量 〔$\times 10^{-9}m^3$／秒･m^2･Pa〕	２．０	２８．４	０．７	１．４	１５．１
マクロフィブリルの平均直径　〔μｍ〕	０．３０	０．３６	０．２９	マクロフィブリルなし	０．２９
ミクロフィブリルの平均直径　〔μｍ〕	０．１１	０．１０	０．１１	０．１２	０．１２
開口部の平均直径　〔μｍ〕	１．７	１．７	１．６	開口部なし	９．５
フィブリル分散度	０．６４	０．７８	０．６２	０．４８	０．５９
フィブリル配向度	０．０２	０．１５	０．０４	０．０８	０．０５
積層段数	２．０	２．３	２．１	積層なし	０．４

表２

	実施例４			比較例３		
	実験番号１	実験番号２	実験番号３	実験番号４	実験番号５	実験番号６
縦延伸倍率 〔倍〕	２	３	４	１．５	５	６
横延伸倍率 〔倍〕	２	３	４	１．５	５	６
膜厚 〔μｍ〕	８３	４２	２９	１２０	１７	１３
気孔率 〔％〕	７１	８０	８０	５５	７８	７７
平均孔径 〔μｍ〕	０．１５０	０．１７４	０．１７３	０．１２８	０．２０４	０．２６７
孔径分布	１．６	１．５	１．５	１．８	１．８	１．９
透水量 〔$\times 10^{-9}m^3$／秒・m^2・Pa〕	９．７	１７．１	１９．４	４．１	２２．４	２９．８
マトリクス突き刺し強度 〔Ｎ〕	０．１５	０．２４	０．３２	０．０６	０．２６	０．２１
マクロフィブリルの平均直径 〔μｍ〕	０．５０	０．３５	０．２８		０．２７	０．２８
ミクロフィブリルの平均直径 〔μｍ〕	０．１３	０．１１	０．１０		０．１１	０．１２
開口部の平均直径 〔μｍ〕	１．１	１．８	２．５	開口部なし	３．３	４．１
積層段数	１．２	２．２	３．０	積層なし	３．５	３．５

表３

	比較例４	比較例５
膜厚　〔μｍ〕	１４７	１００
気孔率　〔%〕	９０	６７
平均孔径　〔μｍ〕	０．９３５	０．１４０
孔径分布	１．７	１．８
マトリクス突き刺し強度〔N〕	０．０４	０．０９
マクロフィブリルの平均直径　〔μｍ〕	１．７７	
ミクロフィブリルの平均直径　〔μｍ〕	０．１３	
開口部の平均直径　〔μｍ〕	１０	開口部なし
積層段数	０．２	積層なし

表４

	実施例５			実施例６		
	実験番号 7	実験番号 8	実験番号 9	実験番号 10	実験番号 11	実験番号 12
加熱処理／温度〔℃〕	処理なし	１２０	１２５	１２０	１２０	１２０
架橋処理／吸収線量 〔ｋGy〕	処理なし	処理なし	処理なし	５０	１００	１５０
膜厚 〔μｍ〕	５８	５０	４７	５１	５０	４７
気孔率 〔%〕	７４	７１	６５	７１	７０	６９
平均孔径 〔μｍ〕	０．０５０	０．０８９	０．１０５	０．１０９	０．９１９	０．１０２
孔径分布	１．５	１．５	１．５	１．５	１．５	１．５
熱収縮率／MD〔%〕	３５	２２	１２	２１	２１	１８
熱収縮率／ＴＤ〔%〕	３２	２２	１１	２１	２０	１７
ゲル分率〔重量%〕	０			１８	５０	５８
マクロフィブリルの平均直径〔μｍ〕	０．３０	０．３１	０．２８	０．３０	０．３１	０．３０
ミクロフィブリルの平均直径〔μｍ〕	０．１１	０．１２	０．１２	０．１２	０．１２	０．１３
開口部の平均直径〔μｍ〕	１．８	１．８	１．８	１．８	１．８	１．８
積層段数	２．１	２．３	２．５	２．３	２．２	２．２

産業上の利用可能性

本発明の微多孔膜は、高い透過性能、高い微粒子阻止性能、及び高い強度性能を有し、フィルター材料として有用である。

請求の範囲

1．　重量平均分子量が３８万未満のポリエチレン樹脂からなる気孔率５０～９５％、平均孔径０．０１～１μｍの微多孔膜であって、平均直径０．２～１μｍのマクロフィブリルが微多孔膜全体に亘って相互に連結した三次元網目状の骨格と、該骨格により形成された平均直径０．１μｍ以上３μｍ未満の開口部とからなり、開口部は、マクロフィブリルから分岐した平均直径０．０１μｍ以上０．２μｍ未満のミクロフィブリルによって橋架けされてスクリーンを形成している微多孔膜。

2．　前記マクロフィブリルが相互に連結した三次元網目状の骨格を形成しつつ、微多孔膜の膜厚方向に積層した断面構造を有し、膜厚１μｍあたりの積層段数が０．５を超えている請求項１記載の微多孔膜。

3．　架橋構造を有し、ゲル分率が１～９９ｗｔ％である請求項１又は２記載の微多孔膜。

4．　１２１℃の熱水浸漬試験における二軸方向の熱収縮率が０～２５％である請求項１、２又は３記載の微多孔膜。

5．　（ａ）重量平均分子量が３８万未満のポリエチレン樹脂３０～５０ｗｔ％、及び該ポリエチレン樹脂と混合した際に熱誘起型固液相分離を発現する可塑剤５０～７０ｗｔ％を含む組成物を、溶融混練して均一分散させた後に冷却固化させて成形体とする工程、

（ｂ）上記工程（ａ）の後に該可塑剤の実質的部分を除去する工程、及び

（ｃ）上記工程（ｂ）の後に、２～４倍の延伸倍率で少なくとも一軸方向に少なくとも１回の延伸を行う工程、

を含む微多孔膜の製造方法。

6．　８０～１４０℃での加熱処理の工程を含む請求項５記載の方法。

7．　前記加熱処理の工程が、熱固定、熱緩和及び熱水処理からなる群から選ばれる工程である請求項６記載の方法。

8．　架橋処理の工程を含む請求項５、６又は７記載の方法。

9．　前記架橋処理の工程が、電子線、γ線及び紫外線からなる群から選ばれ

る放射線を照射する工程である請求項８記載の方法。

１０．　親水処理の工程を含む請求項５、６、７、８又は９記載の方法。

１１．　前記親水処理の工程が、グラフト処理、コーティング処理及び酸化処理からなる群から選ばれる工程である請求項１０記載の方法。

１２．　請求項５、６、７、８、９、１０又は１１記載の方法で得られた微多孔膜。

１３．　請求項１、２、３、４又は１２記載の微多孔膜を用いる電子産業用フィルター。

１４．　請求項１、２、３、４又は１２記載の微多孔膜を用いる医用分離フィルター。

FIG.1

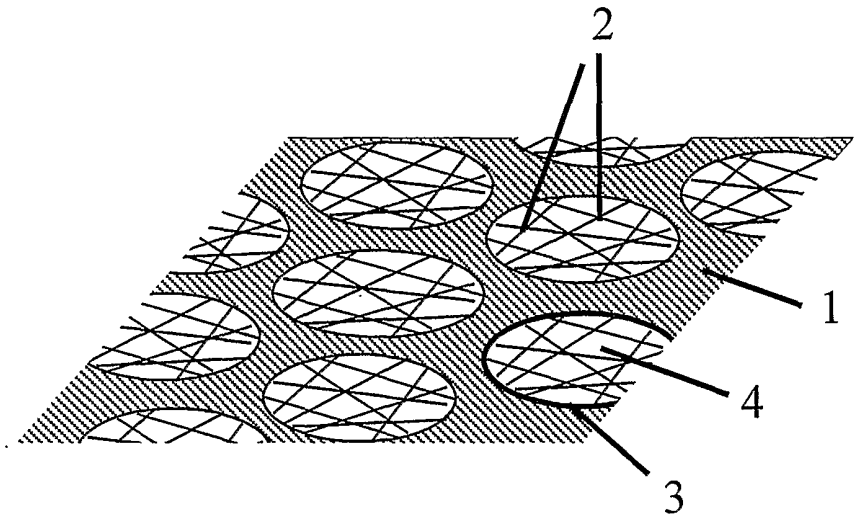


FIG.2

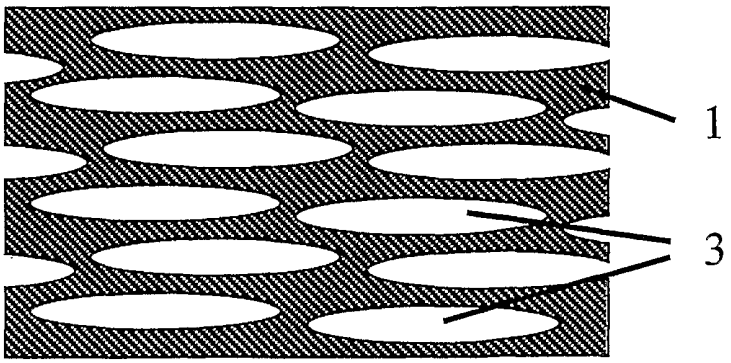


FIG.3

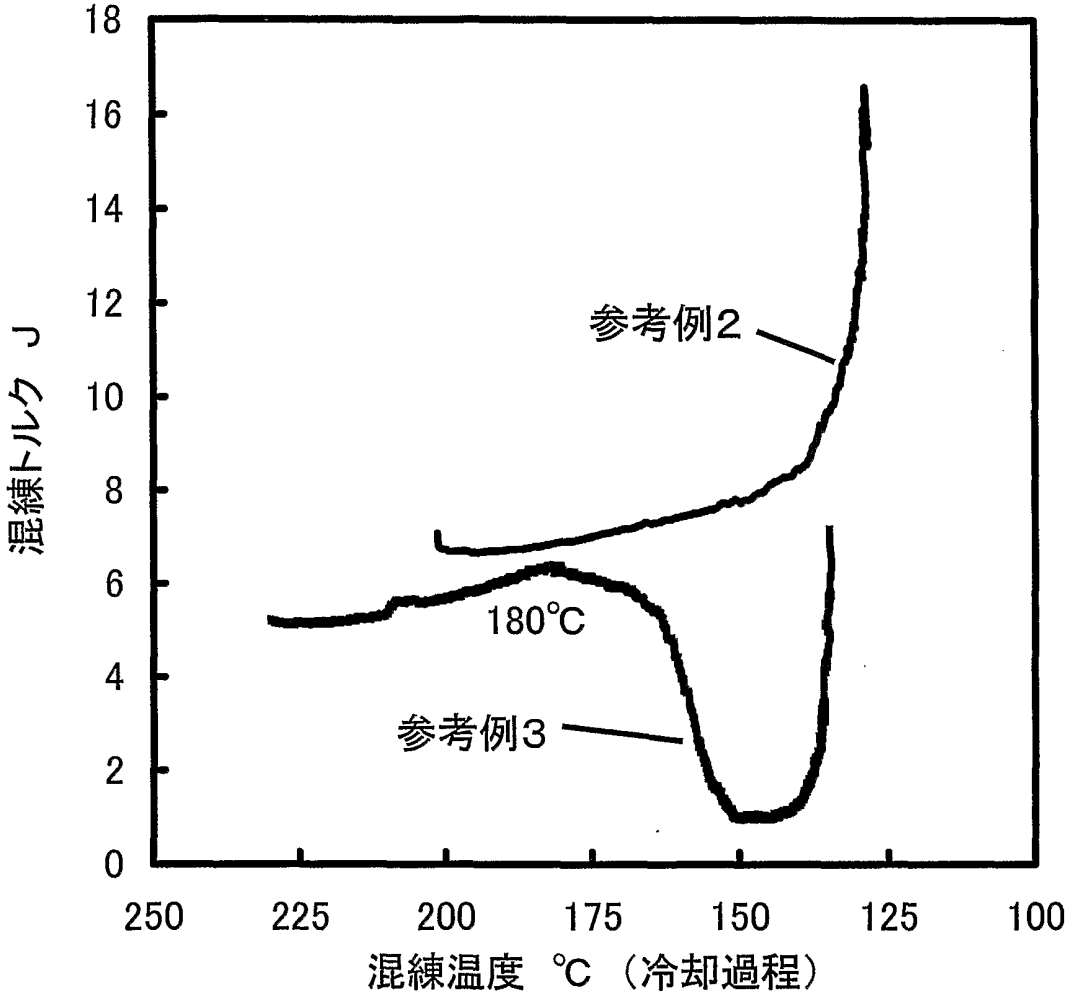

18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
混練トルク J
参考例2
180℃
参考例3
250
225
200
175
150
125
100
混練温度 ℃（冷却過程）

FIG.4

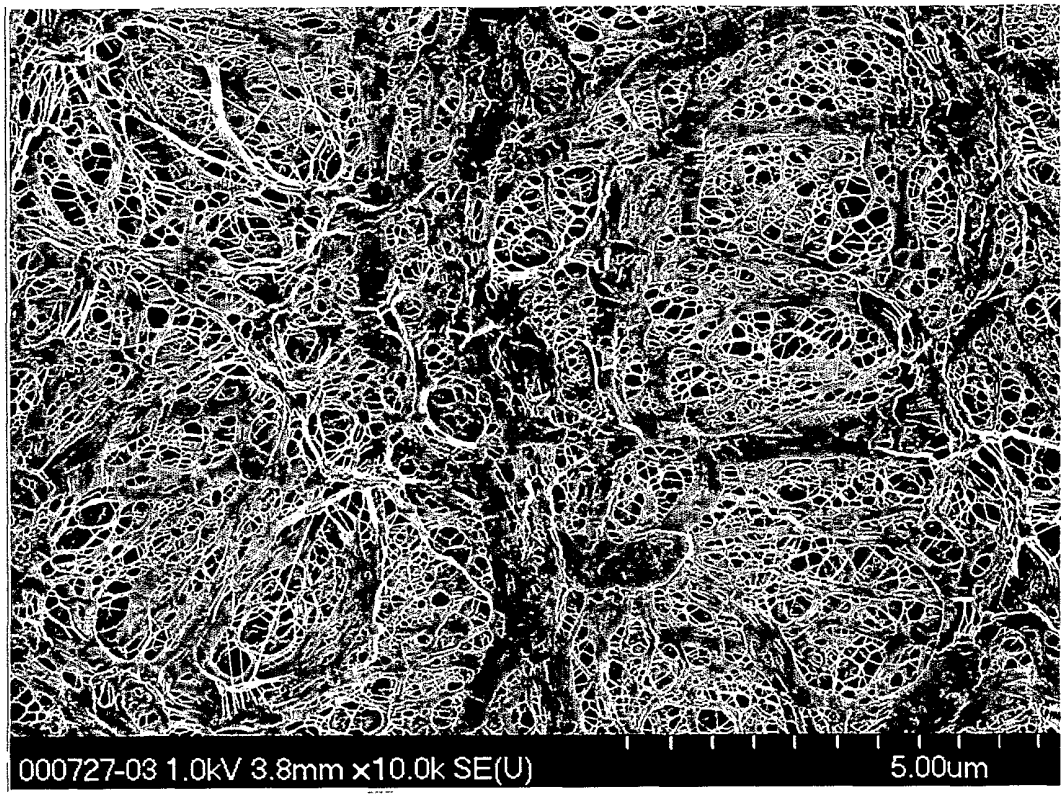

000727-03 1.0kV 3.8mm x10.0k SE(U)
5.00um

FIG.5

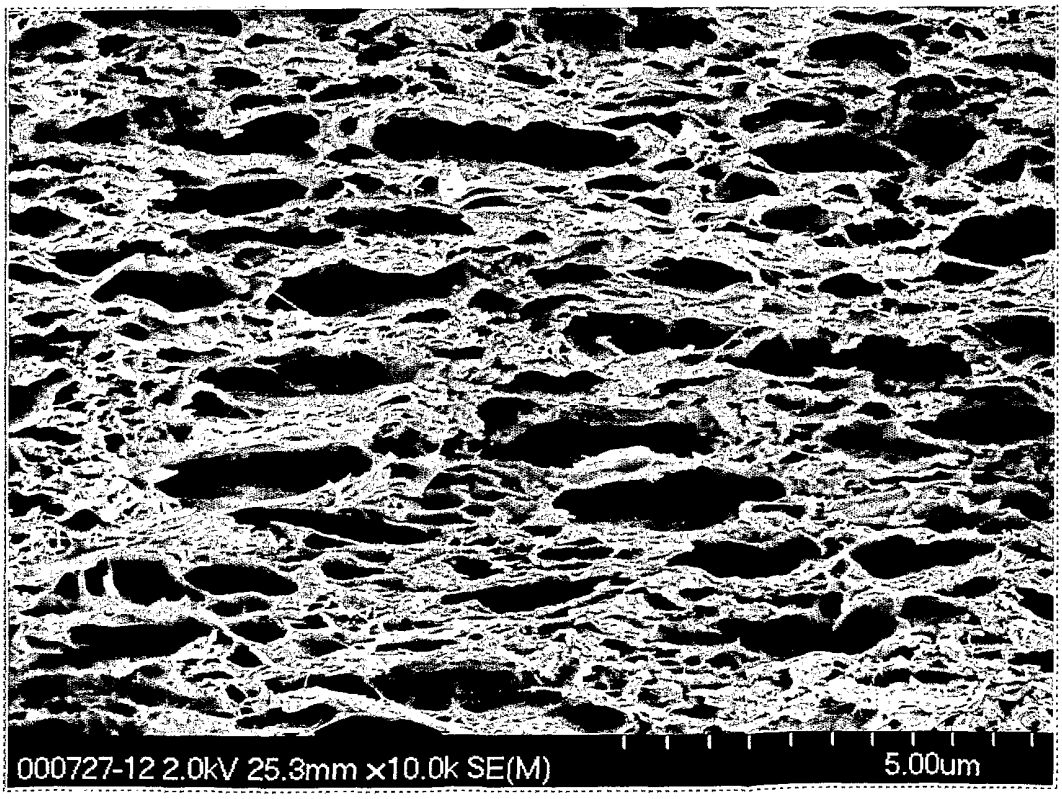

000727-12 2.0kV 25.3mm x10.0k SE(M)
5.00um

FIG.6

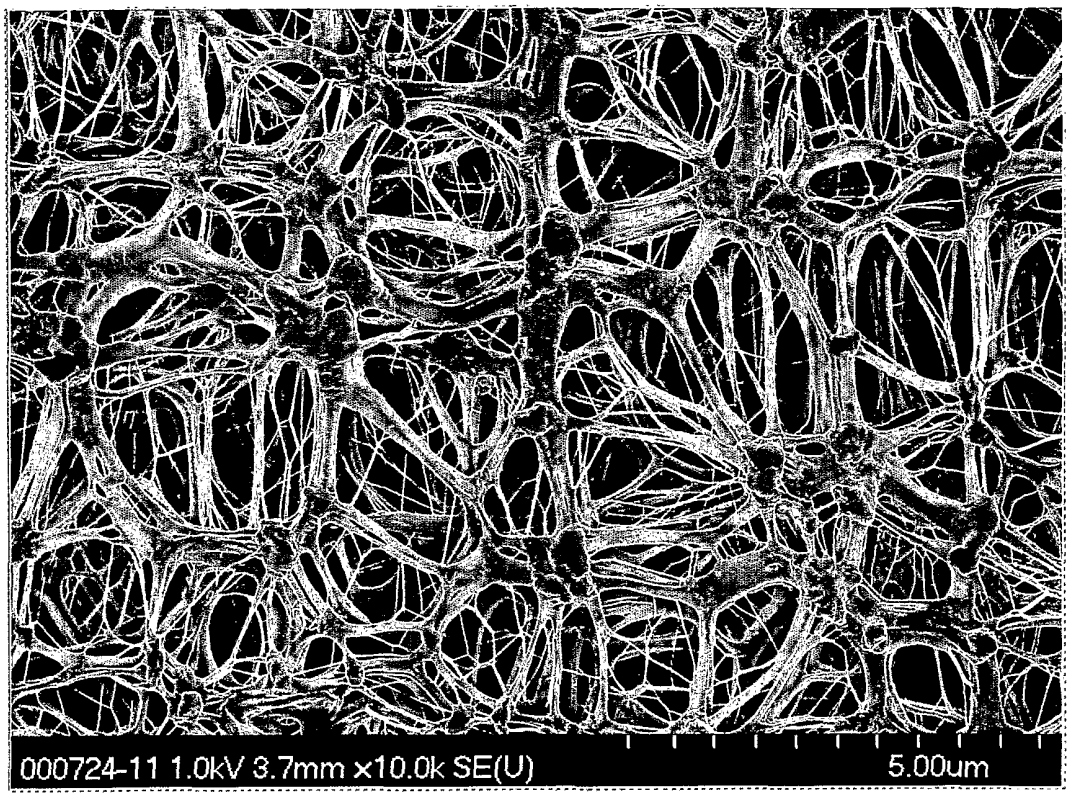

000724-11 1.0kV 3.7mm x10.0k SE(U)
5.00um

FIG.7

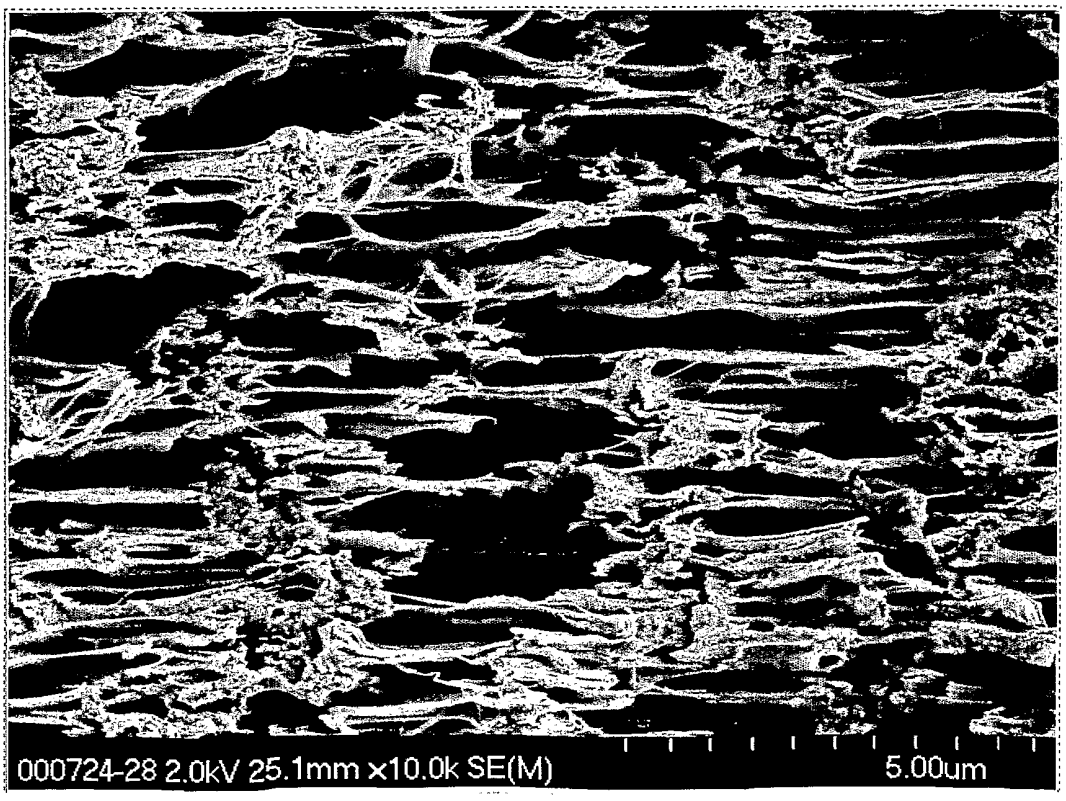

000724-28 2.0kV 25.1mm x10.0k SE(M)
5.00um

FIG.8

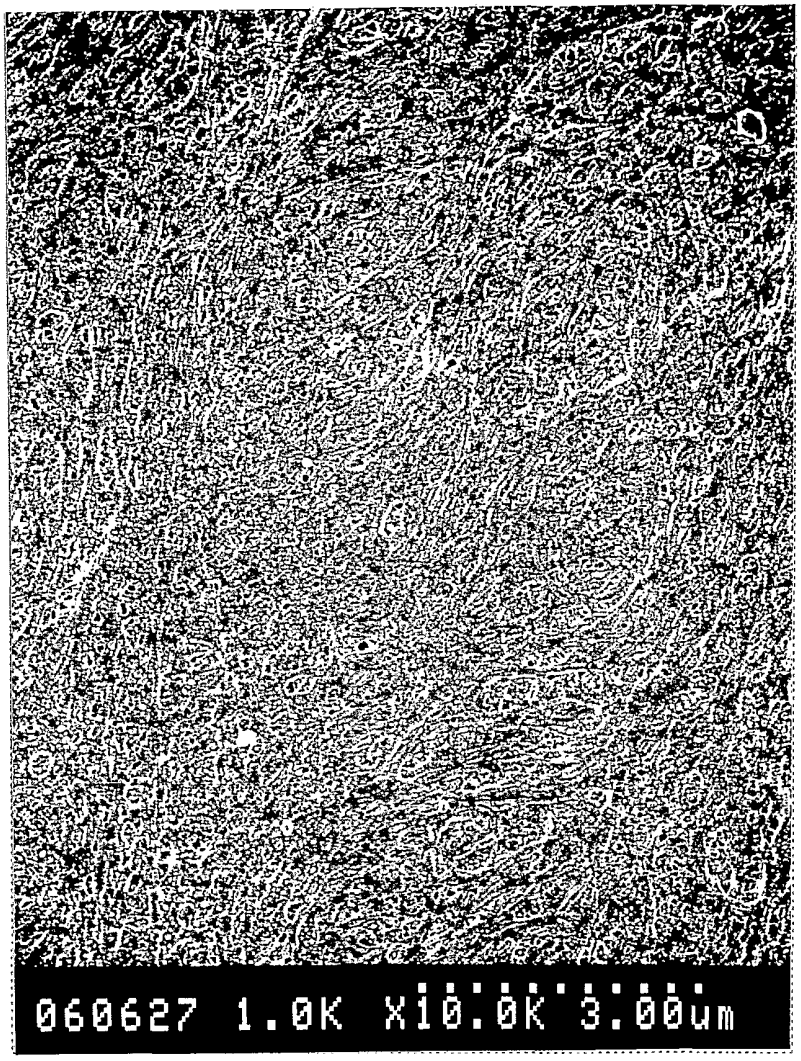
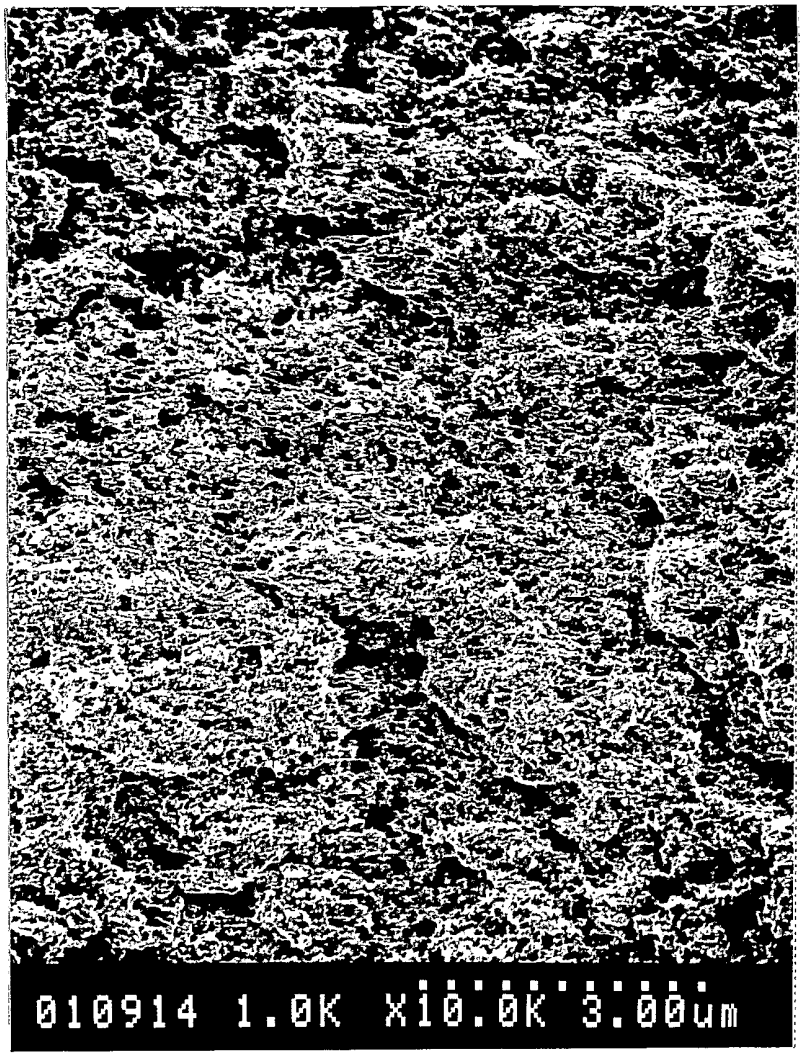


FIG.9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/02146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] B01D71/26, 69/00, C08J9/26

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[7] B01D71/26, 69/00, C08J9/26

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

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.
A Y	US 4863792 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 05 September, 1989 (05.09.89), Full text & JP 02-129238 A Full text & DE 68914774 C & EP 365112 A	1-4,12-14 5-11
A Y	JP 8-134253 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 28 May, 1996 (28.05.96), Full text (Family: none)	1-4,12-14 5-11
A Y	JP 10-7831 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 January, 1998 (13.01.98), Full text (Family: none)	1-4,12-14 5-11

☒ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
05 June, 2002 (05.06.02)	25 June, 2002 (25.06.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/02146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A Y	JP 11-130899 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 May, 1999 (18.05.99), Full text (Family: none)	1-4,12-14 5-11

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP02／02146

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷　B01D71／26、69／00、C08J9／26

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. Cl⁷　B01D71／26、69／00、C08J9／26

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

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
A Y	US 4863792 A(Minnesota Mining and Manufacturing Company) 1989.09.05,全文,　& JP 02-129238 A 全文　& DE 68914774 C & EP 365112 A	1-4,12-14 5-11
A Y	JP 8-134253 A(三井石油化学工業株式会社) 1996.05.28,全文　(ファミリーなし)	1-4,12-14 5-11
A Y	JP 10-7831 A(旭化成工業株式会社) 1998.01.13,　全文　(ファミリーなし)	1-4,12-14 5-11

☒ 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	国際調査報告の発送日
05.06.02	25.06.02

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
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	真々田 忠 博 印	4D　8216
	電話番号　03－3581－1101　内線　3420	

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP02／02146

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
A Y	JP 11-130899 A(旭化成工業株式会社) 1999.05.18, 全文 （ファミリーなし）	1-4, 12-14 5-11