

請求の範囲

[請求項1] 2つの表面層（a）及び（b）と、当該表面層（a）及び（b）の間に挟まれたマクロポイド層とを有する三層構造の多孔質ポリイミド膜であって、

前記マクロポイド層は、前記表面層（a）及び（b）に結合した隔壁と、当該隔壁並びに前記表面層（a）及び（b）に囲まれた、膜平面方向の平均孔径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ である複数のマクロポイドとを有し、

前記マクロポイド層の隔壁は、厚さが $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、ここで、少なくとも1つの隔壁は、隣接するマクロポイド同士を連通する1つまたは複数の孔を有し、

前記表面層（a）及び（b）はそれぞれ、厚さが $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、少なくとも一方の表面層が平均孔径 $5 \mu\text{m}$ を超え $200 \mu\text{m}$ 以下の複数の細孔を有し、他方の表面層は平均孔径 $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ の複数の細孔を有し、少なくとも一方の表面層の表面開口率が10%以上であり、他方の表面層の表面開口率が5%以上であり、

前記の表面層（a）及び（b）における細孔が前記マクロポイドに連通しており、

総膜厚が $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、ガーレー値が $20 \text{秒} / 100 \text{cc}$ 以下であり、空孔率が60%～95%である、多孔質ポリイミド膜の製造方法であって、

（1）テトラカルボン酸単位及びジアミン単位からなる極限粘度数が $1.0 \sim 3.0$ であるポリアミック酸3～60質量%と有機極性溶媒40～97質量%とからなるポリアミック酸溶液をフィルム状に流延し、水を必須成分とする凝固溶媒に浸漬又は接触させて、ポリアミック酸の多孔質膜を作製する工程、及び

（2）前記工程で得られたポリアミック酸の多孔質膜を熱処理してイミド化する工程、ここで、熱処理後の膜の縦方向及び横方向の収縮率

をそれぞれ８％以下に抑制して、かつ前記熱処理において２００℃以上の温度域での昇温速度が２５℃／分以上である、

を含む、多孔質ポリイミド膜の製造方法。

[請求項２] 前記ポリアミック酸が、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びピロメリット酸二無水物からなる群から選ばれる少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物と、ベンゼンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル及びビス（アミノフェノキシ）フェニルからなる群から選ばれる少なくとも一種のジアミンとから得られる、請求項１に記載の多孔質ポリイミド膜の製造方法。

[請求項３] 前記の水を必須成分とする凝固溶媒が、水であるか、又は５質量％以上１００質量％未満の水と０質量％を超え９５質量％以下の有機極性溶媒との混合液である、請求項１又は２に記載の多孔質ポリイミド膜の製造方法。

[請求項４] 前記工程（２）で得られた多孔質ポリイミド膜の少なくとも片面にプラズマ処理を施す工程をさらに含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の多孔質ポリイミド膜の製造方法。

[請求項５] ２つの表面層（ａ）及び（ｂ）と、当該表面層（ａ）及び（ｂ）の間に挟まれたマクロポイド層とを有する三層構造の多孔質ポリイミド膜であって、

前記マクロポイド層は、前記表面層（ａ）及び（ｂ）に結合した隔壁と、当該隔壁並びに前記表面層（ａ）及び（ｂ）に囲まれた、膜平面方向の平均孔径が１０～５００μｍである複数のマクロポイドとを有し、

前記マクロポイド層の隔壁は、厚さが０．１～５０μｍであり、ここで、少なくとも１つの隔壁は、隣接するマクロポイド同士を連通する１つまたは複数の孔を有し、

前記表面層（ａ）及び（ｂ）はそれぞれ、厚さが０．１～５０μｍであり、少なくとも一方の表面層が平均孔径５μｍを超え２００μｍ

以下の複数の細孔を有し、他方の表面層は平均孔径 $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ の複数の細孔を有し、少なくとも一方の表面層の表面開口率が10%以上であり、他方の表面層の表面開口率が5%以上であり、

前記の表面層(a)及び(b)における細孔が前記マクロポイドに連通しており、

総膜厚が $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、ガーレー値が20秒/100cc以下であり、空孔率が60~95%である、多孔質ポリイミド膜の製造方法であって、

(1) テトラカルボン酸単位及びジアミン単位からなる極限粘度数が1.0~3.0であるポリアミック酸3~60質量%と有機極性溶媒40~97質量%とからなるポリアミック酸溶液をフィルム状に流延し、水を必須成分とする凝固溶媒に浸漬又は接触させて、ポリアミック酸の多孔質膜を作製する工程、

(2) 前記工程で得られたポリアミック酸の多孔質膜を熱処理してイミド化する工程、及び、

(3) 前記工程(2)で得られた多孔質ポリイミド膜の少なくとも片面にプラズマ処理を施す工程
を含む、多孔質ポリイミド膜の製造方法。

[請求項6]

2つの表面層(a)及び(b)と、当該表面層(a)及び(b)の間に挟まれたマクロポイド層とを有する三層構造の多孔質ポリイミド膜であって、

前記マクロポイド層は、前記表面層(a)及び(b)に結合した隔壁と、当該隔壁並びに前記表面層(a)及び(b)に囲まれた、膜平面方向の平均孔径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ である複数のマクロポイドとを有し、

前記マクロポイド層の隔壁は、厚さが $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、ここで、少なくとも1つの隔壁は、隣接するマクロポイド同士を連通する1つまたは複数の孔を有し、

前記表面層（a）及び（b）はそれぞれ、厚さが0.1～50 μm であり、少なくとも一方の表面層が平均孔径5 μm を超え200 μm 以下の複数の細孔を有し、他方の表面層は平均孔径0.01～200 μm の複数の細孔を有し、少なくとも一方の表面層の表面開口率が10%以上であり、他方の表面層の表面開口率が5%以上であり、

前記の表面層（a）及び（b）における細孔が前記マクロポイドに連通しており、

総膜厚が5～500 μm であり、ガーレー値が20秒/100cc以下であり、空孔率が60～95%であり、

以下の工程：

（1）テトラカルボン酸単位及びジアミン単位からなる極限粘度数が1.0～3.0であるポリアミック酸3～60質量%と有機極性溶媒40～97質量%とからなるポリアミック酸溶液をフィルム状に流延し、水を必須成分とする凝固溶媒に浸漬又は接触させて、ポリアミック酸の多孔質膜を作製する工程、及び

（2）前記工程で得られたポリアミック酸の多孔質膜を熱処理してイミド化する工程、ここで、熱処理後の膜の縦方向及び横方向の収縮率をそれぞれ8%以下に抑制して、かつ前記熱処理において200℃以上の温度域での昇温速度が25℃/分以上である、を含む方法で製造される、多孔質ポリイミド膜。

[請求項7]

2つの表面層（a）及び（b）と、当該表面層（a）及び（b）の間に挟まれたマクロポイド層とを有する三層構造の多孔質ポリイミド膜であって、

前記マクロポイド層は、前記表面層（a）及び（b）に結合した隔壁と、当該隔壁並びに前記表面層（a）及び（b）に囲まれた、膜平面方向の平均孔径が10～500 μm である複数のマクロポイドとを有し、

前記マクロポイド層の隔壁は、厚さが0.1～50 μm であり、こ

ここで、少なくとも1つの隔壁は、隣接するマクロポイド同士を連通する1つまたは複数の孔を有し、

前記表面層(a)及び(b)はそれぞれ、厚さが0.1~50 μm であり、少なくとも一方の表面層が平均孔径5 μm を超え200 μm 以下の複数の細孔を有し、他方の表面層は平均孔径0.01~200 μm の複数の細孔を有し、少なくとも一方の表面層の表面開口率が10%以上であり、他方の表面層の表面開口率が5%以上であり、

前記の表面層(a)及び(b)における細孔が前記マクロポイドに連通しており、

総膜厚が5~500 μm であり、ガーレー値が20秒/100cc以下であり、空孔率が60~95%であり、

以下の工程：

(1) テトラカルボン酸単位及びジアミン単位からなる極限粘度数が1.0~3.0であるポリアミック酸3~60質量%と有機極性溶媒40~97質量%とからなるポリアミック酸溶液をフィルム状に流延し、水を必須成分とする凝固溶媒に浸漬又は接触させて、ポリアミック酸の多孔質膜を作製する工程、

(2) 前記工程で得られたポリアミック酸の多孔質膜を熱処理してイミド化する工程、及び、

(3) 前記工程(2)で得られた多孔質ポリイミド膜の少なくとも片面にプラズマ処理を施す工程
を含む方法で製造される、多孔質ポリイミド膜。