

(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
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/209752 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/26 (2006.01) *C08J 9/12* (2006.01)
B29C 44/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/010868
- (22) 国際出願日: 2022年3月11日(11.03.2022)
- (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 2021-060767 2021年3月31日(31.03.2021) 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: 大西 秀典 (ONISHI, Hidenori); 〒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). 河野 吉紀 (KOUNO, Yoshinori); 〒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). 樽野 友浩 (TARUNO, Tomohiro); 〒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). 首藤 俊介 (SHUTO, Shunsuke); 〒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: 岡本 寛之, 外 (OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 O N E S T 新大阪スクエア3階 いくみ特許事務所内 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POROUS THERMOPLASTIC RESIN

(54) 発明の名称: 多孔質熱可塑性樹脂の製造方法

図1A

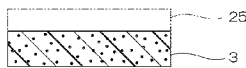


図1B

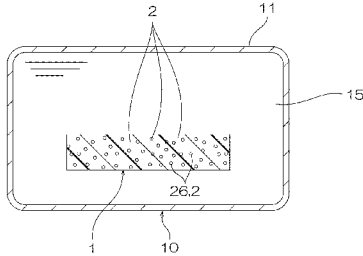
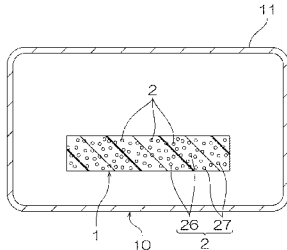


図1C



(57) Abstract: This production method comprises a first step, a second step and a third step. In the first step, a thermoplastic resin and a pore-forming agent are kneaded together to prepare a non-porous sheet (3) containing the thermoplastic resin and the pore-forming agent. In the second step, the pore-forming agent is extracted with a supercritical fluid (15) while impregnating the non-porous sheet (3) with the supercritical fluid (15) to form a porous thermoplastic resin sheet (1). In the third step, one of the pressure and the temperature in the atmosphere of the porous thermoplastic resin sheet (1) is decreased to a pressure or a temperature less than that for the critical point of the supercritical fluid (15) to further expand the porous thermoplastic resin sheet (1).

(57) 要約: この製造方法は、第1工程と、第2工程と、第3工程とを備える。第1工程では、熱可塑性樹脂と、多孔化剤とを混練して、熱可塑性樹脂と多孔化剤とを含有する無孔質シート(3)を調製する。第2工程では、超臨界流体(15)を無孔質シート(3)に含浸させながら、超臨界流体(15)で多孔化剤を抽出して、多孔質熱可塑性樹脂シート(1)を形成する。第3工程では、多孔質熱可塑性樹脂シート(1)の雰囲気中の圧力および温度のいずれか一方を超臨界流体(15)の臨界点未満となるように降下させて、多孔質熱可塑性樹脂シート(1)をさらに発泡させる。

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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))

明 細 書

発明の名称：多孔質熱可塑性樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質熱可塑性樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 超臨界二酸化炭素を抽出溶媒として用いる超臨界抽出法によって、熱可塑性樹脂と多孔化剤とを含む組成物から多孔化剤を抽出する、多孔質熱可塑性樹脂の製造方法が知られている（例えば、下記特許文献 1 参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特開 2020-49897 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] より一層高い空孔率を有する多孔質熱可塑性樹脂の製造が求められる。しかし、特許文献 1 に記載される超臨界抽出法のみでは、高い空孔率を得るには、限界がある。

[0005] 一方、多孔化剤の配合割合を高くして、多孔質熱可塑性樹脂の空孔率を高めることも試案される。しかし、その試案では、多孔化剤が多孔質熱可塑性樹脂に残存によることによる多孔質熱可塑性樹脂の性能の低下、および、多孔化剤の増量およびその回収に伴う製造コストの増大という不具合がある。

[0006] 本発明は、性能に優れ、低コストでありながら、高い空孔率を有する多孔質熱可塑性樹脂を製造できる、多孔質熱可塑性樹脂の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明（1）は、熱可塑性樹脂と、多孔化剤とを混練して、前記熱可塑性樹脂と前記多孔化剤とを含有する組成物を調製する第 1 工程と、超臨界流体を前記組成物に含浸させながら、前記超臨界流体で前記多孔化剤を抽出して、多孔質熱可塑性樹脂を形成する第 2 工程と、前記多孔質熱可塑性樹脂の雰

囲気の圧力および温度の少なくとも一方を前記超臨界流体の臨界点未満となるように降下させて、前記多孔質熱可塑性樹脂を発泡させる第3工程とを備える、多孔質熱可塑性樹脂の製造方法を含む。

[0008] この多孔質熱可塑性樹脂の製造方法では、第2工程において、多孔化剤を抽出して、多孔質熱可塑性樹脂を形成し、第3工程において、多孔質熱可塑性樹脂をさらに発泡させるので、高い空孔率を有する多孔質熱可塑性樹脂を製造できる。

[0009] さらに、第1工程では、特許文献1の超臨界抽出法のみを備える製造方法に比べて、多孔化剤を低い配合割合で混練しても、第3工程で、多孔質熱可塑性樹脂をさらに発泡させるので、十分に高い空孔率を有する多孔質熱可塑性樹脂を製造できる。そのため、多孔化剤の高い配合割合に起因する多孔質熱可塑性樹脂の性能の低下を抑制でき、また、製造コストを低減できる。

[0010] 本発明(2)は、前記第1工程における前記熱可塑性樹脂と前記多孔化剤との合計体積に対する前記多孔化剤の体積の百分率 V に対する、第3工程によって得られる前記多孔質熱可塑性樹脂における空孔率 P の比(P/V)が、1.0を越えるように、前記第3工程を実施する、(1)に記載の多孔質熱可塑性樹脂の製造方法を含む。

[0011] この多孔質熱可塑性樹脂の製造方法では、第3工程で比(P/V)が1を越えるように多孔質熱可塑性樹脂を発泡させるので、第2工程の多孔化剤の抽出に基づく気孔の形成に加え、さらに、多孔質熱可塑性樹脂に含浸した超臨界流体が多孔質熱可塑性樹脂から離脱することに基づく多孔質熱可塑性樹脂の発泡を確実に実施できる。

[0012] 本発明(3)は、前記熱可塑性樹脂が、液晶ポリマーである、(1)または(2)に記載の多孔質熱可塑性樹脂の製造方法を含む。

[0013] この多孔質熱可塑性樹脂の製造方法において、熱可塑性樹脂が、液晶ポリマーであるので、低い誘電率、および、低い誘電正接を有する多孔質熱可塑性樹脂を製造できる。

[0014] 本発明(4)は、前記第1工程では、前記組成物からなる無孔質シートを

調製し、前記第2工程では、多孔質熱可塑性樹脂からなる多孔質熱可塑性樹脂シートを形成する、(1)または(2)に記載の多孔質熱可塑性樹脂の製造方法を含む。

[0015] この多孔質熱可塑性樹脂の製造方法によれば、低い誘電率、および、低い誘電正接を有し、薄い多孔質熱可塑性樹脂シートを製造できる。

発明の効果

[0016] 本発明の製造方法によれば、性能に優れ、低コストでありながら、高い空隙率を有する多孔質熱可塑性樹脂を製造できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1Aから図1Cは、本発明の多孔質熱可塑性樹脂の製造方法の一実施形態である多孔質熱可塑性樹脂シートの製造方法の工程図である。図1Aが、第1工程である。図1Bが、第2工程である。図1Cが、第3工程である。

[図2]図2は、多孔質熱可塑性樹脂シートを備える配線回路基板の断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の多孔質熱可塑性樹脂の製造方法の一実施形態である多孔質熱可塑性樹脂シート1の製造方法を、図1Aから図1Cを参照して説明する。この製造方法は、第1工程と、第2工程と、第3工程とを備える。この製造方法では、例えば、第1工程から第3工程までが、順に実施される。

[0019] <第1工程>

[0020] 第1工程では、熱可塑性樹脂と、多孔化剤とを混練する。これにより、熱可塑性樹脂と、多孔化剤とを含有する組成物を調製する。

[0021] <熱可塑性樹脂>

熱可塑性樹脂は、限定されない。熱可塑性樹脂としては、例えば、液晶ポリマー、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、マレイミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアミド樹脂

脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、熱可塑性フッ化ポリイミド樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、セルロース樹脂、および、アイオノマーが挙げられる。好ましくは、低い誘電率、および、低い誘電正接を有する多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を製造する観点から、液晶ポリマーが挙げられる。

[0022] 液晶ポリマーは、限定されない。液晶ポリマーは、液晶性の熱可塑性樹脂である。液晶ポリマーとしては、例えば、液晶ポリエステル、好ましくは、芳香族液晶ポリエステルが挙げられる。液晶ポリマーは、例えば、特開 2020-147670 号公報、および、特開 2004-189867 号公報に具体的に記載される。液晶ポリマーは、市販品を用いることができる。市販品として、例えば、UENO LCP（登録商標、以下同様）8100 シリーズ（低融点タイプ、上野製薬社製）、および、UENO LCP 5000 シリーズ（高融点タイプ、上野製薬社製）が挙げられる。好ましくは、UENO LCP 8100 シリーズが挙げられる。

[0023] <熱可塑性樹脂の物性>

熱可塑性樹脂の融点は、限定されない。熱可塑性樹脂の融点は、例えば、100℃以上、好ましくは、200℃以上、より好ましくは、220℃以上であり、また、例えば、400℃以下、好ましくは、370℃以下である。熱可塑性樹脂の融点は、示差走査熱量測定によって求められる。示差走査熱量測定では、昇温速度は、10℃/min であり、25℃から400℃までの範囲を走査し、窒素雰囲気中で熱可塑性樹脂を加熱する。また、熱可塑性樹脂が市販品であれば、市販品のカタログ値をそのまま採用することができる。熱可塑性樹脂の融点が上記した上限以下であれば、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 は、取扱性および加工性に優れる。熱可塑性樹脂の融点が上記した下限以上であれば、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 は、耐熱性に優れる。

[0024] 熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、限定されない。熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、例えば、80℃以上であり、また、例えば、125℃以下である。熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、昇温速度10℃/minで実施される示差走査熱量測定法により求められる。

[0025] <多孔化剤>

多孔化剤は、熱可塑性樹脂を多孔化するために熱可塑性樹脂に分散される成分である。具体的には、多孔化剤は、無孔質シート3に第1の気孔26（後述、図1B）を形成するための成分である。多孔化剤は、例えば、混練温度（後述）において、熱可塑性樹脂と相分離する。相分離は、熱可塑性樹脂に溶解せず、混練物中において一定形状を確保することを含む。

[0026] 多孔化剤は、限定されない。具体的には、多孔化剤としては、例えば、シリコン化合物、および、ポリアルキレングリコール化合物（具体的には、ポリオキシエチレンジメチルエーテル）が挙げられる。また、多孔化剤として、例えば、プリン化合物、ビスフェノールAF化合物、パールフルオロポリエーテル化合物、カリックスアレーン化合物、アセン化合物、および、ジカルボン酸無水物も挙げられる。これらは、単独使用または併用できる。多孔化剤として、第1工程において熱可塑性樹脂とが確実に相分離する観点から、好ましくは、シリコン化合物が挙げられる。また、多孔化剤として、好ましくは、第1工程を確実に実施して、第2工程で第1の気孔26を確実に形成する観点から、プリン化合物、ビスフェノールAF化合物、パールフルオロポリエーテル化合物、および、カリックスアレーン化合物からなる群から選択される少なくとも1つも挙げられる。

[0027] シリコン化合物としては、例えば、ストレートシリコンオイルが挙げられる。ストレートシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、および、ジフェニルシリコンオイルが挙げられる。ストレートシリコンオイルとして、好ましくは、メチルフェニルシリコンオイルが挙げられる。

[0028] プリン化合物としては、例えば、カフェイン、テオブロミン、および、テ

オフィリン-7-酢酸が挙げられ、高い抽出効率および高い空孔率を得る観点から、カフェイン、および、テオブロミンが挙げられる。ビスフェノールAF化合物としては、例えば、2, 2'-ジフェニル[5, 5'-ビ-1H-イソインドール]-1, 1', 3, 3' (2H, 2H')-テトロン、および、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが挙げられる。パーフルオロポリエーテル化合物としては、例えば、パーフルオロポリエーテルが挙げられる。パーフルオロポリエーテルの重量平均分子量(カタログ値)は、例えば、1000以上、10,000以下である。カリックスアレン化合物としては、例えば、p-tert-ブチルカリックス[4]アレンが挙げられる。アセン化合物としては、例えば、ペンタセンジオンが挙げられる。ジカルボン酸無水物としては、例えば、4, 4'-オキシジフタル酸無水物が挙げられる。

[0029] また、230℃における多孔化剤の質量減少率は、例えば、20質量%以下、好ましくは、10%以下、より好ましくは、5%以下、さらに好ましくは、3%以下である。「230℃」は、後述する混練温度に含まれる温度である。

[0030] 230℃における多孔化剤の質量減少率が上記した上限以下であれば、第1工程の混練で熱分解量が過多となることを抑制でき、そのため、第2工程で無孔質シート3を確実に多孔化できる。

[0031] 230℃における多孔化剤の質量減少率の下限は、限定されない。230℃における多孔化剤の質量減少率の下限は、例えば、0%、さらには、1%である。

[0032] 230℃における多孔化剤の質量減少率は、昇温速度10℃/min、走査温度40℃から400℃における熱重量分析における230℃における質量(重量)減少率として測定される。測定方法の詳細は、後の実施例で記載する。

[0033] 多孔化剤の配合割合は、限定されない。熱可塑性樹脂と多孔化剤との合計体積に対する多孔化剤の体積の百分率Vは、例えば、20体積%以上、好ま

しくは、30体積%以上であり、また、例えば、90体積%以下、好ましくは、70体積%以下、より好ましくは、50体積%以下、さらに好ましくは、45体積%、とりわけ好ましくは、40体積%以下である。

[0034] 熱可塑性樹脂と多孔化剤との合計体積に対する多孔化剤の体積の百分率Vは、熱可塑性樹脂と多孔化剤との合計質量に対する多孔化剤の質量の百分率から、比重を用いる換算によって、求められる。

[0035] また、熱可塑性樹脂100質量部に対する多孔化剤の質量割合は、例えば、10質量部以上、好ましくは、50質量部以上であり、また、例えば、500質量部以下、好ましくは、250質量部以下でもある。

[0036] 第1工程において、さらに、添加剤を混練することができる。添加剤としては、例えば、フィラーが挙げられる。フィラーとしては、例えば、中空球体が挙げられる。中空球体は、例えば、ガラスバルーンを含む。中空球体は、例えば、特開2004-189867号公報に記載される。好ましくは、添加剤を混練しない。添加剤を熱可塑性樹脂とともに混練しなければ、多孔質熱可塑性樹脂シート1が脆くなることを抑制できる。

[0037] 混練温度は、限定されない。例えば、混練温度は、上記した多孔化剤の熱分解量が少ない温度に設定される。具体的には、混練温度は、例えば、200℃以上、好ましくは、210℃以上であり、また、例えば、300℃以下、好ましくは、270℃以下、より好ましくは、250℃以下である。また、混練温度は、例えば、230℃±30℃の範囲内（つまり、200℃以上、260℃以下）、好ましくは、230℃±20℃の範囲内（つまり、210℃以上、250℃以下）、より好ましくは、230℃±10℃の範囲内（つまり、220℃以上、240℃以下）、さらに好ましくは、230℃±5℃の範囲内（つまり、225℃以上、235℃以下）である。

[0038] 続いて、第1工程では、図1Aに示すように、組成物をシート化して、無孔質シート3を調製する。組成物をシート化するには、例えば、プレス、押出、および、射出が挙げられる。好ましくは、プレスが挙げられ、より好ましくは、熱プレスが挙げられる。熱プレスの温度は、限定されない。熱プレ

スの温度は、上記した多孔化剤の熱分解量が少ない温度に設定される。具体的には、熱プレス温度は、例えば、200℃以上、300℃以下である。プレスの圧力は、例えば、1 MPa以上、好ましくは、4 MPa以上であり、例えば、20 MPa以下、好ましくは、10 MPa以下である。これにより、熱可塑性樹脂と多孔化剤とを含む無孔質シート3が得られる。

[0039] なお、上記した混練において添加剤を配合しない場合には、無孔質シート3は、熱可塑性樹脂と多孔化剤とのみを含む。そのため、上記した熱可塑性樹脂と多孔化剤との合計体積に対する多孔化剤の体積の百分率Vは、無孔質シート3における多孔化剤の体積の百分率Vと同義となる。

[0040] 無孔質シート3の厚みは、限定されない。具体的には、無孔質シート3の厚みは、例えば、1000 μm以下、好ましくは、500 μm以下、より好ましくは、300 μm以下、さらに好ましくは、200 μm以下であり、また、例えば、10 μm以上、好ましくは、50 μm以上である。

[0041] <第2工程>

第2工程では、無孔質シート3における多孔化剤を超臨界流体で抽出する。例えば、図1Bに示すように、第2工程は、超臨界装置10を用いる。超臨界装置10は、圧力容器11と、図示しない循環装置とを備える。圧力容器11は、超臨界流体15を収容しながら、内部において流通可能である。循環装置は、圧力容器11に超臨界流体15を循環させる。また、循環装置には、回収装置が設けられる。回収装置は、超臨界流体15に抽出された多孔化剤を除去する。

[0042] <超臨界流体15>

超臨界流体15の種類は、限定されない。超臨界流体15としては、例えば、超臨界二酸化炭素、および、超臨界窒素が挙げられる。超臨界流体15として、製造コストを低下させる観点から、好ましくは、超臨界二酸化炭素（臨界温度31℃、臨界圧力7.4 MPa）が挙げられる。

[0043] <エントレナー>

超臨界流体15にエントレナーが配合されていてもよい。エントレナーは

、超臨界流体による多孔化剤の抽出効率を高めるために、超臨界流体に配合される。エントレーナは、超臨界流体 15 および多孔化剤と相溶する。エントレーナとしては、例えば、水、アルコール化合物、ケトン化合物、エステル化合物、芳香族化合物、および、長鎖アルキル化合物が挙げられる。これらは、単独使用または併用できる。アルコール化合物としては、例えば、メタノール、および、エタノールが挙げられる。ケトン化合物としては、例えば、アセトン、および、メチルエチルケトンが挙げられる。エステル化合物としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、および、酢酸プロピルが挙げられる。芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、および、キシレンが挙げられる。長鎖アルキル化合物としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、および、ヘプタンが挙げられる。エントレーナとして、好ましくは、アルコール化合物、および、エステル化合物が挙げられる。

[0044] 第2工程では、まず、無孔質シート3を圧力容器11に設置する。続いて、超臨界装置10において圧力容器11に超臨界流体15を流入させる。続いて、図示しない循環装置によって、超臨界流体15を循環させる。これらによって、超臨界流体15は、無孔質シート3に接触する。

[0045] すると、まず、無孔質シート3の外部の超臨界流体15は、無孔質シート3に含浸される。つまり、超臨界流体15が無孔質シート3の内部に浸入する。すると、上記した超臨界流体15は、多孔化剤を溶解しながら、無孔質シート3の外部に戻る。これによって、無孔質シート3における多孔化剤を超臨界流体15で抽出する。

[0046] 他方、超臨界流体15の一部は、無孔質シート3の外部に戻らず、無孔質シート3の内部に留まる。

[0047] 第2工程の条件は、限定されない。超臨界流体15の温度は、例えば、上記した熱可塑性樹脂のガラス転移温度より高い。また、超臨界流体15の温度は、例えば、上記した熱可塑性樹脂のガラス転移温度より、例えば、少なくとも5℃高く、好ましくは、少なくとも10℃高く、より好ましくは、少なくとも15℃高く、さらに好ましくは、少なくとも20℃高い。上記した

ように、超臨界流体 15 の温度が熱可塑性樹脂のガラス転移温度より高ければ、第 2 工程における超臨界流体 15 の抽出効率を高くできる。そのため、高い空孔率 P の多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を製造できる。超臨界流体 15 の温度は、例えば、40℃以上、好ましくは、75℃以上、より好ましくは、110℃以上、さらに好ましくは、120℃以上であり、また、例えば、200℃以下、好ましくは、190℃以下、より好ましくは、180℃以下、さらに好ましくは、170℃以下、とりわけ好ましくは、150℃以下である。

[0048] 超臨界流体 15 の圧力は、例えば、10MPa 以上、好ましくは、20MPa 以上であり、また、例えば、30MPa 以下、好ましくは、27MPa 以下である。

[0049] 抽出時間は、例えば、20分以上、好ましくは、1時間以上、より好ましくは、5時間以上、さらに好ましくは、10時間以上であり、また、例えば、100時間以下、好ましくは、48時間以下、より好ましくは、24時間以下である。抽出時間が上記した下限以上であれば、第 2 工程における超臨界流体の抽出効率を高くでき、高い空孔率 P を有する多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を製造できる。抽出時間が上記した上限以下であれば、タクトタイムを短縮でき、製造効率を向上できる。

[0050] 第 2 工程において、無孔質シート 3 において含浸されていた多孔化剤に代わって（置き換わって）、複数の第 1 の気孔 26 が形成される。つまり、無孔質シート 3 において多孔化剤の抽出によって第 1 の気孔 26 が形成される。第 1 の気孔 26 は、製品としての多孔質熱可塑性樹脂シート 1 における気孔 2（後述、図 1C）の全部ではなく、気孔 2 の一部である。

[0051] <第 3 工程>

第 3 工程では、圧力容器 11 の内部の超臨界流体 15 を除去しつつ、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の雰囲気圧力の圧力および温度の少なくとも一方が超臨界流体の臨界点未満となるように降下させる。この実施形態では、超臨界流体の含浸を許容している多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の雰囲気圧力が超臨

界流体の臨界圧力未満となるように降下させる。なお、臨界点は、流体が超臨界流体として維持できる圧力の下限および温度の下限に相当する点である。

[0052] 具体的には、圧力容器 11 の内部の超臨界流体 15 を除去しつつ、圧力容器 11 の圧力を降下させる。詳しくは、圧力容器 11 の圧力を大気圧に戻す。圧力の降下の速度は、限定されない。例えば、圧力の降下の速度は、無孔質シート 3 に含浸された超臨界流体 15 による発泡が促されるように、調整される。具体的には、圧力容器 11 の内部に超臨界流体 15 が存在するときの圧力から、大気圧 (0.1 MPa) に降下するときにかかる時間を、例えば、5 分以下、好ましくは、1 分以下、より好ましくは、10 秒以下、さらに好ましくは、3 秒以下に設定する。時間の下限は、限定されない。時間の下限は、例えば、0.1 秒である。また、圧力降下速度の平均は、例えば、1 MPa/秒以上、好ましくは、10 MPa/秒以上、より好ましくは、15 MPa/秒以上、さらに好ましくは、20 MPa/秒以上である。圧力降下速度の平均の上限は、限定されない。圧力降下速度の平均の上限は、例えば、100 MPa/秒である。

[0053] 第 3 工程では、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 において、残存する超臨界流体の膨張によって第 2 の気孔 27 が形成される。第 2 の気孔 27 は、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 に残存する超臨界流体 15 の熱膨張によって初めて形成される。第 2 の工程で形成された第 1 の気孔 26 と、第 3 の工程で形成される第 2 の気孔 27 とが、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 における気孔 2 に含まれる。つまり、気孔 2 は、上記した第 1 の気孔 26 と、第 2 の気孔 27 とを備える。但し、上記した第 2 の気孔 27 に代えてまたは加えて、第 1 の気孔 26 に残存する超臨界流体の膨張によって、第 1 の気孔 26 が膨張して、気孔 2 を形成することもできる。この気孔 2 は、上記した第 1 の気孔 26 と、第 2 の気孔 27 と、第 1 の気孔 26 がさらに膨張した気孔とを含む。

[0054] 上記した第 1 工程から第 3 工程までの実施により、複数の気孔 2 を有する多孔質熱可塑性樹脂シート 1 が製造される。

[0055] <多孔質熱可塑性樹脂シート 1>

多孔質熱可塑性樹脂シート 1 は、厚みを有し、シート形状を有する。シート形状は、フィルム形状を含む。多孔質熱可塑性樹脂シート 1 は、面方向に延びる。面方向は、厚み方向に直交する。多孔質熱可塑性樹脂シート 1 は、微細な気孔 2（空孔 2）を多数有する。

また、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の気泡構造としては、例えば、独立気泡構造、連続気泡構造、および、半独立半連続気泡構造が挙げられる。好ましくは、独立気泡構造である。

[0056] <多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の物性>

<空孔率 P>

多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の空孔率 P は、例えば、1 % 以上、好ましくは、1.5 % 以上、より好ましくは、10 % 以上、さらに好ましくは、20 % 以上であり、さらには、22 % 以上、30 % 以上、さらには、35 % 以上、さらには、40 % 以上、さらには、50 % 以上、さらには、55 % 以上である。多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の空孔率 P の上限は、限定されない。多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の空孔率 P の上限は、例えば、95 %、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の機械強度を確保する観点から、好ましくは、90 % である。多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の空孔率 P は、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 に対応する無孔質熱可塑性樹脂シートを用いて、求めることができる。具体的には、多孔質熱可塑性樹脂シートの比重 G1 と、無孔質熱可塑性樹脂シートの比重 G0 とのそれぞれを測定し、次式により、多孔質熱可塑性樹脂シートの空孔率 P を求める。

[0057]
$$P = 100 \times (1 - G1 / G0)$$

P : 多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の空孔率 P

G1 : 多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の比重

G0 : 無孔質熱可塑性樹脂シートの比重

[0058] そして、第 1 工程における熱可塑性樹脂と多孔化剤との合計体積に対する多孔化剤の上記した百分率 V に対する、第 3 工程によって得られる多孔質熱

可塑性樹脂シート 1 における空孔率 P の比 (P/V) は、例えば、1.0 を越え、好ましくは、1.05 以上、より好ましくは、1.10 以上、さらに好ましくは、1.15 以上である。上記した比 (P/V) が 1 を越えれば、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の気孔 2 が、第 2 工程で形成される第 1 の気孔 26 に加え、第 3 工程で形成される第 2 の気孔 27 を含むことを意味する。つまり、第 2 工程に加え、第 3 工程が確実に実施されたことを意味する。

[0059] 比 (P/V) の上限は、限定されない。比 (P/V) の上限は、例えば、5、好ましくは、3、より好ましくは、2、さらに好ましくは、1.8、とりわけ好ましくは、1.7 である。

[0060] <誘電率>

10GHz における多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の誘電率は、例えば、3.1 未満、好ましくは、2.6 以下、より好ましくは、2.5 以下、さらに好ましくは、2.2 以下、さらには、2.1 以下、2.0 以下が好適である。多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の誘電率が上記した上限以下であれば、多孔質熱可塑性樹脂シートは、低誘電である。10GHz における多孔質熱可塑性樹脂シートの誘電率の下限は、限定されない。例えば、10GHz における多孔質熱可塑性樹脂シートの誘電率は、1.0 である。多孔質熱可塑性樹脂シートの誘電率の測定方法は、後の実施例で記載する。

[0061] <誘電正接>

[0062] 10GHz における多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の誘電正接は、例えば、0.0013 以下、好ましくは、0.0010 以下、より好ましくは、0.0008 以下、さらに好ましくは、0.0007 以下、とりわけ好ましくは、0.0006 以下である。多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の誘電正接が上記した上限以下であれば、多孔質熱可塑性樹脂シートは、低誘電である。10GHz における多孔質熱可塑性樹脂シートの誘電正接の下限は、限定されない。例えば、10GHz における多孔質熱可塑性樹脂シートの誘電正接は、0.0000 である。多孔質熱可塑性樹脂シートの誘電正接の測定方法は、後の実施例で記載する。

[0063] <多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の用途>

多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の用途は、限定されない。多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の用途としては、例えば、配線回路基板の絶縁層、および、無線通信のアンテナ基板が挙げられる。

[0064] 次に、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を絶縁層として備える配線回路基板の一例を、図 2 に示す。

[0065] 図 2 に示すように、配線回路基板 2 1 は、面方向に延びる。配線回路基板 2 1 は、シート形状を有する。配線回路基板 2 1 は、絶縁層 1 2 と、導体層 1 3 とを厚み方向の一方側に向かって順に備える。

[0066] 絶縁層 1 2 は、上記した多孔質熱可塑性樹脂シート 1 からなる。

[0067] 導体層 1 3 は、絶縁層 1 2 の厚み方向の一方面に接触する。導体層 1 3 は、所定の配線パターン 1 4 を有する。

[0068] 配線回路基板 2 1 を得るには、例えば、絶縁層 1 2 と導体シート 2 5 とを備える積層板 1 6 を準備する。導体シート 2 5 は、図 2 において仮想線で描画される。例えば、上記した無孔質シート 3 と、導体シート 2 5 とを備える無孔質積層板（図 1 A の仮想線）を準備し、無孔質積層板における無孔質シート 3 を、上記した製造方法を用いて多孔化させて、上記した積層板 1 6 を得る。

[0069] その後、積層板 1 6 における導体シート 2 5 をパターンニングして、導体層 1 3 を形成する。パターンニングでは、例えば、エッチングが用いられる。

[0070] <一実施形態の作用効果>

[0071] この多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の製造方法では、第 2 工程において、多孔化剤を抽出して、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を形成し、第 3 工程において、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 をさらに発泡させるので、高い空孔率 P を有する多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を製造できる。

[0072] さらに、第 1 工程では、特許文献 1 の超臨界抽出法のみを備える製造方法に比べて、多孔化剤を低い配合割合で混練しても、第 3 工程で、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 をさらに発泡させるので、十分に高い空孔率 P を有する多

孔質熱可塑性樹脂シート 1 を製造できる。そのため、多孔化剤の高い配合割合に起因する多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の性能の低下を抑制でき、また、製造コストを低減できる。

[0073] 一方、超臨界流体の膨張のみに基づく発泡法と比べると、上記した一実施形態は、さらに、第 2 工程において多孔化剤を抽出するので、少ない量の超臨界流体 15 で、第 3 工程を実施して、高い空孔率 P を有する多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を製造できる。そのため、本実施形態の製造方法は、エネルギー効率に優れる。

[0074] また、この多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の製造方法では、第 3 工程で比 (P/V) が 1 を越えるように多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を発泡させるので、第 2 工程の多孔化剤の抽出に基づく第 1 の気孔 26 の形成に加え、さらに、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 に含浸した超臨界流体が多孔質熱可塑性樹脂シート 1 から離脱することに基づく第 2 の気孔 27 の形成を確実に実施できる。

[0075] さらに、この多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の製造方法において、熱可塑性樹脂が、液晶ポリマーであれば、低い誘電率、および、低い誘電正接を有し、薄い多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を製造できる。

[0076] <変形例>

変形例において、一実施形態と同様の部材および工程については、同一の参照符号を付し、その詳細な説明を省略する。また、変形例は、特記する以外、一実施形態と同様の作用効果を奏することができる。さらに、一実施形態およびその変形例を適宜組み合わせることができる。

[0077] 変形例では、第 3 工程の後において、圧力容器 11 を加熱してもよい。加熱温度は、例えば、200℃以上、300℃以下である。加熱時間は、例えば、10分以上、3時間以下である。あるいは、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を圧力容器 11 から取り出し、別の加熱装置（図示せず）を用いて、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 を加熱し、および／または、減圧雰囲気下に置くこともできる。

- [0078] 変形例において、第3工程後の多孔質熱可塑性樹脂シート1をさらに薄くすることができる。多孔質熱可塑性樹脂シート1を薄くする方法としては、例えば、プレス、延伸、および、圧延が挙げられる。好ましくは、製品として得られる多孔質熱可塑性樹脂シート1の厚みの調整の精度の観点から、プレスが挙げられる。
- [0079] 一実施形態では、第3工程において、圧力容器11の内部の圧力を低下させたが、変形例では、圧力容器11の内部の温度を、超臨界流体の臨界温度未満となるように、低下させる。さらには、圧力容器11の内部の圧力および温度の両方を、超臨界流体の臨界点（臨界圧力および臨界温度のそれぞれ）未満となるように、低下させる。
- [0080] 変形例の配線回路基板は、導体層と、絶縁層と、導体層とを厚み方向の一方側に向かって順に備える。
- [0081] 本発明では、多孔質熱可塑性樹脂を製造すればよく、その形状は、限定されない。例えば、バルク形状の多孔質熱可塑性樹脂を製造することができる。この場合には、第1工程では、例えば、組成物からなる無孔質バルク体を調製し、第2工程および第3工程では、バルク形状の多孔質熱可塑性樹脂を製造する。
- [0082] 他方、一実施形態であれば、低い誘電率、および、低い誘電正接を有する多孔質熱可塑性樹脂シート1を製造できる。

実施例

- [0083] 以下に、実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されない。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。
- [0084] <実施例1>

第1工程

熱可塑性樹脂としてUENO LCP A8100（上野製薬社製の液晶ポリマー、融点220℃、カタログ値）と、多孔化剤としてKF-54（信越シリコン社製、メチルフェニルシリコンオイル、ストレートシリコンオイル）とを、東洋精機社製のラボプラスミル（型番：100C100）で混練して、組成物を調製した。熱可塑性樹脂と多孔化剤との合計体積に対する多孔化剤の体積の百分率Vは、34.0%であった。熱可塑性樹脂と多孔化剤との合計体積に対する多孔化剤の体積の百分率Vは、熱可塑性樹脂と多孔化剤との合計質量に対する多孔化剤の質量の百分率から、比重を用いる換算によって、求めた。混練における温度は、230℃であり、回転数は、 30 min^{-1} であった。

[0085] 続いて、混練物から、井元製作所社製の手動油圧真空プレス（型番：11FD）を用いて、厚み100～200 μm の無孔質シート3を作製した（第1工程、図1A）。プレスにおける温度は、230℃であり、プレス圧力は、4～10MPa、真空圧は、0.1MPaであった。

[0086] 第2工程

AKICO製「CO₂超臨界流体実験装置」を用いて、超臨界流体としての超臨界二酸化炭素を用いて、無孔質シート3から多孔化剤を抽出した（第2工程、図1B）。これにより、第1の気孔26を形成して、多孔質熱可塑性樹脂シート1を作製した。第2工程における超臨界二酸化炭素の温度は、120℃であり、超臨界二酸化炭素の圧力は、25MPaであり、含浸時間（抽出時間）は、15時間であった。

[0087] 第3工程

圧力容器11の内部の超臨界二酸化炭素を除去しつつ、圧力容器11の圧力を1秒未満で大気圧まで降下させた。これにより、多孔質熱可塑性樹脂シート1に第2の気孔27をさらに形成した。多孔質熱可塑性樹脂シート1は、第1の気孔26と、第2の気孔27とを備える複数の気孔2を有する。圧力降下速度の平均は、25MPa/秒であった。これにより、厚み600 μ

mの多孔質熱可塑性樹脂シート1を得た（第3工程、図1C）。

[0088] <比較例1>

実施例1と同様にして、厚み200 μ mの多孔質熱可塑性樹脂シート1を得た。但し、第3工程において、第2の気孔27を形成しなかった。つまり、気孔2は、第1の気孔26のみからなる。具体的には、第3工程において、压力容器11の内部の超臨界二酸化炭素を除去しつつ、压力容器11の圧力を30分（1800秒）かけて大気圧まで降下させた。圧力降下速度の平均は、0.01MPa/秒であった。

[0089] <評価>

実施例1と比較例1とのそれぞれについて、以下の事項を評価した。それらの結果を表1に記載する。

[0090] <熱可塑性樹脂のガラス転移温度>

熱可塑性樹脂（UENO LCP A8100）のガラス転移温度を、示差走査熱量測定法を用いて求めた。示差走査熱量測定法の昇温速度は、10 $^{\circ}$ C/minであり、窒素雰囲気中で熱可塑性樹脂を加熱した。その結果、熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、100 $^{\circ}$ Cであった。

[0091] <多孔化剤の質量減少率>

多孔化剤（KF-54オイル）の230 $^{\circ}$ Cにおける質量減少率を、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製の熱重量分析計（型番：SDT650）を用いて測定した。

熱重量分析における昇温速度は、10 $^{\circ}$ C/minであり、走査温度は、40 $^{\circ}$ Cから400 $^{\circ}$ Cとし、230 $^{\circ}$ Cにおける質量（重量）減少率を取得した。また、熱重量分析は、酸素雰囲気下で実施した。その結果、230 $^{\circ}$ Cにおける多孔化剤の質量減少率は、0.85質量%であった。

[0092] <多孔質熱可塑性樹脂シート1の空孔率P>

多孔質熱可塑性樹脂シート1の比重G1と、多孔質熱可塑性樹脂シート1に対応する熱可塑性樹脂からなる無孔質シート3の比重G0とを、アルファミラージュ社製の電子比重計（型番：EW300SG）を用いて測定した。

その後、次式を用いて、多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の空孔率 P を求めた。
その結果を表 1 に記載する。

[0093] $P = 100 \times (1 - G1 / G0)$

P : 多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の空孔率 P

$G1$: 多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の比重

$G0$: 無孔質熱可塑性樹脂シートの比重

[0094] 併せて、上記した空孔率 P と、上記した多孔化剤の体積の百分率 V とから、比 (P / V) を求めた。その計算結果を表 1 に記載する。

[0095] <多孔質熱可塑性樹脂シート 1 の誘電率および誘電正接>

ASTMD150に準拠したSPDR方式にて、QWED社製「10GHz SPDR共振器」を用いて、10GHzにおける多孔質熱可塑性樹脂シート 1 および無孔質シート 3 の誘電率および誘電正接を測定した。その結果を表 1 に記載する。

[0096]

[表1]

表 1

		実施例1	比較例1
第1工程 (混練)	多孔化剤の体積の百分率V (%)	34.0	34.0
第2工程 (抽出)	超臨界二酸化炭素の温度 (°C)	120	120
第3工程 (発泡)	降圧時間 (秒)	1 未満	1800
	圧力降下速度の平均 (MPa/秒)	25	0.01
比P/V		1.6	1.0
多孔質熱可塑性樹脂シートの性能	多孔質熱可塑性樹脂シートにおける空孔率P (%)	56.0	34.0
	誘電率	2.0	2.5
	誘電正接	0.0006	0.0009

[0097] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明の多孔質液晶ポリマーシートは、配線回路基板の絶縁層、および、無線通信のアンテナ基板に用いられる。

符号の説明

[0099] 1 多孔質熱可塑性樹脂シート

3 無孔質シート

1 5 超臨界流体

V 無孔質シートにおける多孔化剤の体積の百分率 (%)

P 多孔質熱可塑性樹脂シートにおける空孔率 (%)

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂と、多孔化剤とを混練して、前記熱可塑性樹脂と前記多孔化剤とを含有する組成物を調製する第1工程と、
超臨界流体を前記組成物に含浸させながら、前記超臨界流体で前記多孔化剤を抽出して、多孔質熱可塑性樹脂を形成する第2工程と、
前記多孔質熱可塑性樹脂の雰囲気中の圧力および温度の少なくとも一方を前記超臨界流体の臨界点未満となるように降下させて、前記多孔質熱可塑性樹脂を発泡させる第3工程とを備える、多孔質熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項2] 前記第1工程における前記熱可塑性樹脂と前記多孔化剤との合計体積に対する前記多孔化剤の体積の百分率 V に対する、第3工程によって得られる前記多孔質熱可塑性樹脂における空孔率 P の比 (P/V) が、 1.0 を超えるように、前記第3工程を実施する、請求項1に記載の多孔質熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項3] 前記熱可塑性樹脂が、液晶ポリマーである、請求項1または2に記載の多孔質熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項4] 前記第1工程では、前記組成物からなる無孔質シートを調製し、
前記第2工程では、多孔質熱可塑性樹脂からなる多孔質熱可塑性樹脂シートを形成する、請求項1または2に記載の多孔質熱可塑性樹脂の製造方法。

[図1]

図1A

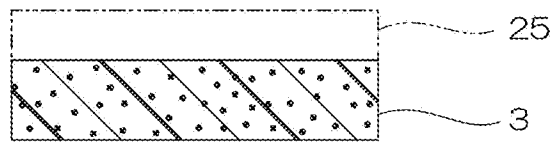


図1B

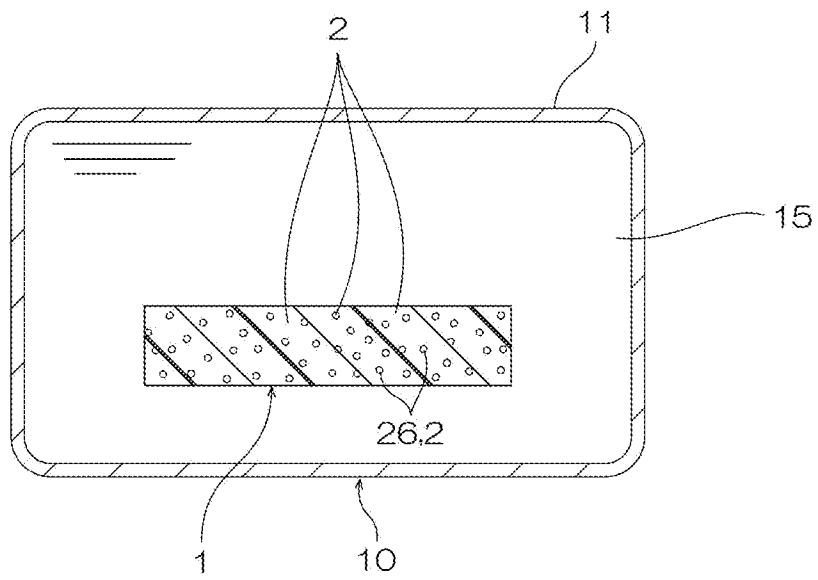
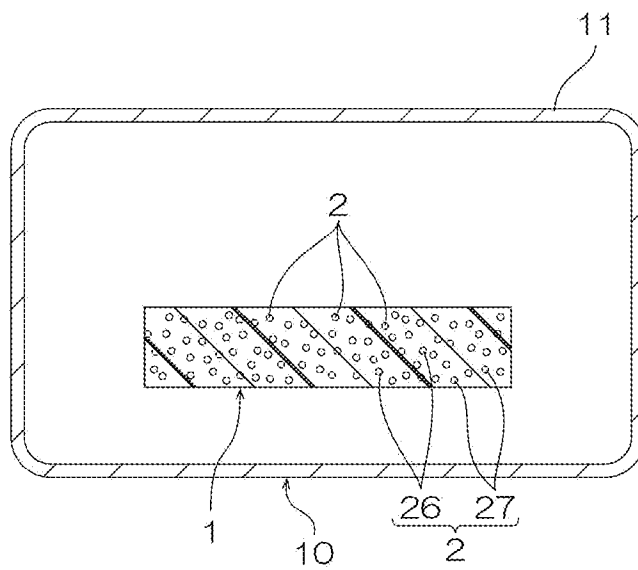
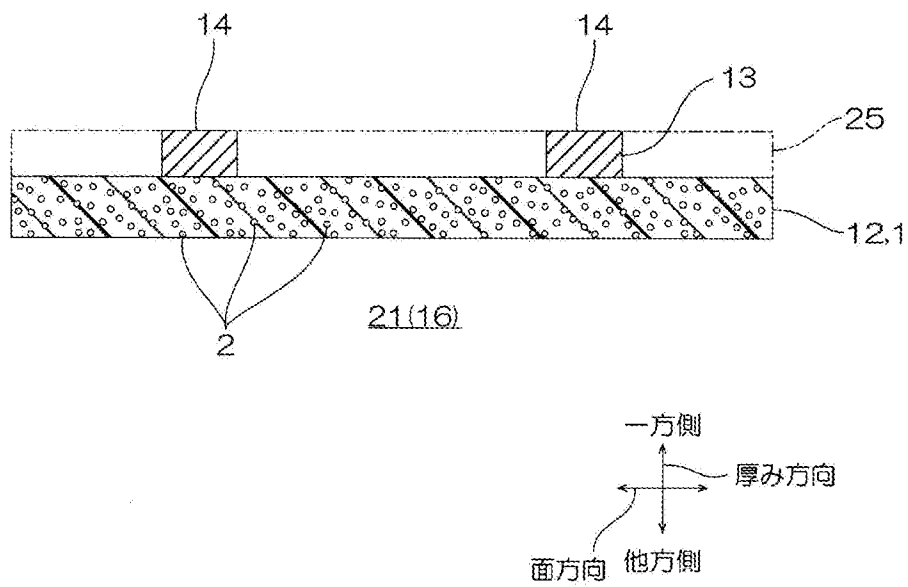


図1C



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/010868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08J 9/26*(2006.01)i; *B29C 44/00*(2006.01)i; *C08J 9/12*(2006.01)i

FI: C08J9/26 102; C08J9/26 CEZ; C08J9/12 CER; B29C44/00 F

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; B29C44/00-44/60; B29C67/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2018/092845 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 24 May 2018 (2018-05-24) entire text, all drawings	1-4
A	WO 2018/092838 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 24 May 2018 (2018-05-24) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2019-172943 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 10 October 2019 (2019-10-10) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2020-49897 A (NITTO DENKO CORPORATION) 02 April 2020 (2020-04-02) entire text, all drawings	1-4

☐ 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

07 April 2022

Date of mailing of the international search report

19 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/010868

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2018/092845	A1	24 May 2018	US	2019/0264023	A1
					claims, examples, figures	
				EP	3543285	A1
				CN	109983061	A
				TW	201825571	A
WO	2018/092838	A1	24 May 2018	US	2019/0309136	A1
					claims, examples, figures	
				EP	3543283	A1
				CN	109937230	A
				TW	201829167	A
JP	2019-172943	A	10 October 2019	US	2021/0024716	A1
					claims, examples, figures	
				EP	3778740	A1
				TW	201942225	A
				CN	111918911	A
JP	2020-49897	A	02 April 2020	TW	202014065	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 9/26(2006.01)i; B29C 44/00(2006.01)i; C08J 9/12(2006.01)i FI: C08J9/26 102; C08J9/26 CEZ; C08J9/12 CER; B29C44/00 F														
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）） C08J9/00-9/42; B29C44/00-44/60; B29C67/20														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022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												
A	WO 2018/092845 A1（住友化学株式会社）24.05.2018（2018-05-24） 全文、全図	1-4												
A	WO 2018/092838 A1（住友化学株式会社）24.05.2018（2018-05-24） 全文、全図	1-4												
A	JP 2019-172943 A（住友化学株式会社）10.10.2019（2019-10-10） 全文、全図	1-4												
A	JP 2020-49897 A（日東電工株式会社）02.04.2020（2020-04-02） 全文、全図	1-4												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 07.04.2022	国際調査報告の発送日 19.04.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 石塚 寛和 4F 1203 電話番号 03-3581-1101 内線 3474													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/010868

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/092845	A1	24.05.2018	US	2019/0264023	A1	
				Claims, Examples, Figures			
				EP	3543285	A1	
				CN	109983061	A	
				TW	201825571	A	
WO	2018/092838	A1	24.05.2018	US	2019/0309136	A1	
				Claims, Examples, Figures			
				EP	3543283	A1	
				CN	109937230	A	
				TW	201829167	A	
JP	2019-172943	A	10.10.2019	US	2021/0024716	A1	
				Claims, Examples, Figures			
				EP	3778740	A1	
				TW	201942225	A	
				CN	111918911	A	
JP	2020-49897	A	02.04.2020	TW	202014065	A	