

(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
2021年2月4日(04.02.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/020147 A1

(51) 国際特許分類:
D06M 15/256 (2006.01) *D04H 1/4318* (2012.01)
C08J 7/04 (2020.01) *D06M 11/76* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/027680

(22) 国際出願日: 2020年7月16日(16.07.2020)

(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 2019-141881 2019年8月1日(01.08.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社バルカー (VALQUA, LTD.)
[JP/JP]; 〒1416024 東京都品川区大崎二丁目
1番1号 Tokyo (JP). 国立研究開発法人産
業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE

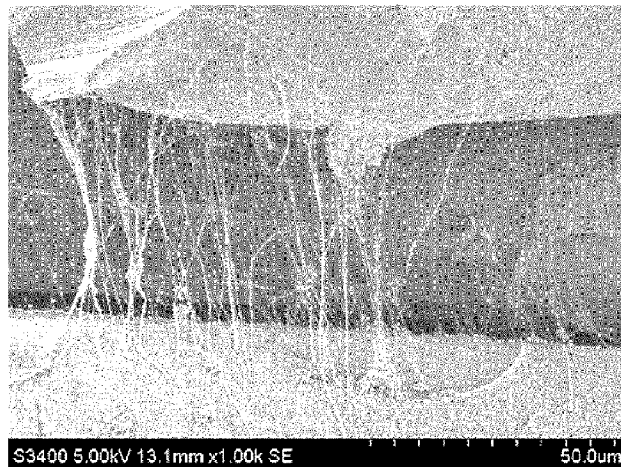
OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千
代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加藤 理美 (KATO Satomi); 〒1940215
東京都町田市小山ヶ丘二丁目2番2号 株
式会社バルカー内 Tokyo (JP). 瀬戸口 善宏
(SETOGUCHI Yoshihiro); 〒1940215 東京都町
田市小山ヶ丘二丁目2番2号 株式会社バルカー
内 Tokyo (JP). 相澤 崇史 (AIZAWA Takafumi);
〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹4-
2-1 国立研究開発法人産業技術総合研
究所東北センター内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T
(SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都

(54) Title: PRESS-ADHERED BODY AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 圧着体およびその製造方法



(57) Abstract: One embodiment of the present invention relates to a press-adhered body or a production method therefor. The press-adhered body is formed from at least one type of base material selected from the group consisting of non-woven fabric, stretched porous film, and fibers. The base material contains a fluorine resin (excluding polytetrafluoroethylene) having a -CF₂- group content of 85% by mass or more. Polytetraethylene fibrils are used as bonds between the fibers constituting the base material. In addition, with respect to the entirety of the fibrils, the proportion of the number of fibrils that are oriented 45° to 90° relative to the direction of the fibers constituting the base material is 50% or greater.

(57) 要約: 本発明の一実施形態は、圧着体またはその製造方法に関し、該圧着体は、不織布、延伸多孔質膜および繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の基材の圧着体であって、前記基材が、-CF₂-基の含有量が85質量%以上のフッ素樹脂(但し、ポリテトラフルオロエチレンを除く)を含む基材であり、前記基材を構成する繊維間をポリテトラエチレンのフィブリルが結合しており、かつ、該フィブリルの全体に対する、前記基材を構成する繊維方向に対し45°~90°に配向したフィブリルの本数の割合が50%以上である。

WO 2021/020147 A1

品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, 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, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：圧着体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、圧着体またはその製造方法に関する。

背景技術

[0002] フッ素樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐候性および電氣的諸特性に優れ、表面が非粘着性で摩擦係数が小さいことなど、優れた特性を多く有する機能性ポリマーである。

[0003] このようなフッ素樹脂製の、不織布、多孔質膜および繊維から選ばれる少なくとも1種を含む基材は、特に、その耐薬品性が良いことや、電氣的特性が良いこと等により、医療用分野や精密電気機器の分野で注目されている。しかし、フッ素樹脂製の基材は、その構成するポリマーが非粘着性であり、また、摩擦係数が小さいため、基材全体としての機械的強度に劣り、基材を構成する繊維等の脱落等が多かった。

[0004] このような問題に対し、特許文献1には、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）微粒子を多数含む、PFA製フィラメント群からなるPFA多孔質シートが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2011/105414号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者が確認したところ、従来のフッ素樹脂製多孔質シート、特に、従来の不織布、多孔質膜および繊維から選ばれる少なくとも1種の圧着体は、機械的強度の点で改良の余地があった。

なお、機械的強度や繊維等の脱落等を防ぐために、前記基材をその融点以上の高温で熱融着（熱圧着）することも考えられるが、この場合には、融着

前の基材が有していた空隙が消失し、単なるシートとなるため、不織布、多孔質膜、繊維等の基材を用いる意味が失われていた。

[0007] 本発明の一実施形態は、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 下記構成例によれば、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

本発明の構成例は以下の通りである。

[0009] [1] 不織布、延伸多孔質膜および繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の基材の圧着体であって、

前記基材が、 $-CF_2-$ 基の含有量が85質量%以上のフッ素樹脂（但し、ポリテトラフルオロエチレンを除く）を含む基材であり、

前記基材を構成する繊維間をポリテトラエチレンのフィブリルが結合しており、かつ、該フィブリルの全体に対する、前記基材を構成する繊維方向に対し $45 \sim 90^\circ$ に配向したフィブリルの本数の割合が50%以上である、圧着体。

[0010] [2] 前記基材100質量%に対する、前記ポリテトラフルオロエチレンの含有量が0.2~12質量%である、[1]に記載の圧着体。

[3] 前記フィブリルの平均繊維径が $10 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{ m}$ である、[1]または[2]に記載の圧着体。

[0011] [4] 前記基材が、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PEPE)、フルオロエチレン-ビニルエーテル共重合体(FEVE)およびポリ(クロロトリフルオロエチレン)(PCTFE)からなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂を含む、[1]~[3]のいずれかに記載の圧着体。

- [0012] [5] 不織布、延伸多孔質膜および繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の基材を、
ポリテトラフルオロエチレン粒子と、
液体、気液混合状態または液体に近い状態の二酸化炭素との存在下で圧着する工程1を含む、圧着体の製造方法。
- [0013] [6] 前記工程1が、
不織布、延伸多孔質膜および繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の基材、ならびに、ポリテトラフルオロエチレンジスパーションと、液体または気体の二酸化炭素とを接触させて、圧力をかける工程1a、または、
不織布、延伸多孔質膜および繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種と、ポリテトラフルオロエチレンジスパーションとを接触させ、次いで、乾燥させた乾燥体と、液体または気体の二酸化炭素とを接触させて、圧力をかける工程1b
である、[5]に記載の圧着体の製造方法。
- [0014] [7] 前記圧着体が、前記基材をポリテトラエチレンのフィブリルが結合している構造を有する、[5]または[6]に記載の圧着体の製造方法。
[8] 前記フィブリルの全体に対する、前記圧着方向に対し $0\sim 45^\circ$ に配向したフィブリルの本数の割合が50%以上である、[7]に記載の圧着体の製造方法。
- [0015] [9] 前記圧着体中のポリテトラフルオロエチレンの含有量が、前記圧着体中の基材100質量%に対し、0.2~12質量%である、[5]~[8]のいずれかに記載の圧着体の製造方法。
- [0016] [10] 前記フィブリルの平均繊維径が $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ である、[7]または[8]に記載の圧着体の製造方法。
- [0017] [11] 前記基材が、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン

ーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（EPE）、フルオロエチレンービニルエーテル共重合体（FEVE）およびポリ（クロロトリフルオロエチレン）（PCTFE）からなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂を含む、[5]～[10]のいずれかに記載の圧着体の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明の一実施形態によれば、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、実施例2の圧着体における、PFA繊維間のSEM画像である。

。

[図2]図2は、比較例2の圧着体における、PFA繊維間のSEM画像である。

。

[図3]図3は、実施例1の圧着体における、PFA繊維間のSEM画像である。

。

[図4]図4は、比較例1の圧着体における、PFA繊維間のSEM画像である。

。

[図5]図5は、比較例5の圧着体の断面のSEM画像である。

[図6]図6は、実施例2の圧着体の外観写真である。

[図7]図7は、比較例2の圧着体の外観写真である。

発明を実施するための形態

[0020] <<圧着体>>

本発明の一実施形態に係る圧着体（以下「本圧着体」ともいう。）は、不織布、延伸多孔質膜および繊維（以下、この繊維を「繊維A」ともいう。）からなる群より選ばれる少なくとも1種の基材の圧着体であって、

前記基材が、 $-CF_2-$ 基の含有量が85質量%以上のフッ素樹脂（但し、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を除く）を含む基材であり、

前記基材を構成する繊維間をポリテトラエチレンのフィブリルが結合しており、かつ、該フィブリルの全体に対する、前記基材を構成する繊維方向に

対し45～90°に配向したフィブリルの本数の割合が50%以上であることを特徴とする。

[0021] 本圧着体としては、例えば、前記基材として不織布を用いる場合、1枚の不織布の圧着体、1種または2種以上の不織布を2枚以上用い、これら不織布同士を圧着した圧着体、1種または2種以上の不織布と、延伸多孔質膜および繊維Aからなる群より選ばれる少なくとも1種とを圧着した圧着体が挙げられる。

前記1枚の不織布の圧着体としては、不織布が有する空隙を減少させたものが挙げられるが、この場合であっても、本発明の一実施形態、特に下記本方法によれば、不織布が有する空隙が完全に失われて単なるフィルムにはならず、空隙を残したまま体積を減少させた圧着体を得ることができる。

前記基材として延伸多孔質膜や繊維Aを用いる場合の圧着体の例も、前記不織布を用いる場合と同様である。なお、前記基材として、1種の繊維Aを用いる場合は、折れ曲がった1本の繊維A間をPTFEのフィブリルが結合することで圧着体を得ることができるが、通常は、2本以上の繊維Aを用いる。

[0022] 本圧着体としては、本発明の効果がより発揮される等の点から、これらの中でも、2枚以上の不織布の圧着体が好ましい。従来、前記フッ素樹脂を含む2枚以上の不織布を圧着させることは、容易ではないか、または、融着により不織布の有する空隙をなくして圧着させることはできたが、本発明の一実施形態、特に下記本方法によれば、不織布が有する空隙を残したまま（ふわふわの状態）で、2枚以上の不織布を圧着させることができる。

[0023] 前記「基材を構成する繊維間をPTFEのフィブリルが結合している」とは、例えば、前記基材として不織布を用いる場合、不織布を構成する繊維同士、不織布を構成する繊維と延伸多孔質膜を構成する繊維、不織布を構成する繊維と繊維Aを、PTFEのフィブリルが結合している（架橋している、または、繋いでいる）ことをいう。なお、この場合、通常、基材を構成する繊維のうち、隣接する繊維間をPTFEのフィブリルが結合する。

前記基材として延伸多孔質膜や繊維 A を用いる場合も同様である。

[0024] また、前記「フィブリルの全体に対する、前記基材を構成する繊維方向に対し $45 \sim 90^\circ$ に配向したフィブリルの本数の割合が 50% 以上である」とは、圧着体を構成するフィブリルの全体に対する、基材を構成する繊維方向に対し略垂直方向に配向しているフィブリルの本数の割合が 50% 以上であることを意味する。なお、前記 45° は、角度の測る方向を変えれば、 135° と同義である。つまり、 $45 \sim 90^\circ$ は、 $90 \sim 135^\circ$ と同義である。

本圧着体は、基材を構成する繊維方向に対し、多くの PTFE フィブリルが略垂直方向に配向しているため、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体となる。

[0025] 前記基材を構成する繊維方向に対し $45 \sim 90^\circ$ に配向したフィブリルの本数は、好ましくは、前記基材を構成する繊維方向に対し $70 \sim 90^\circ$ に配向したフィブリルの本数であり、より好ましくは、前記基材を構成する繊維方向に対し $80 \sim 90^\circ$ に配向したフィブリルの本数である。

圧着体を構成するフィブリルの全体に対する、基材を構成する繊維方向に対し略垂直方向に配向しているフィブリルの本数の割合は、前記効果により優れる圧着体となる等の点から、好ましくは $75 \sim 100\%$ 、より好ましくは $85 \sim 100\%$ である。

前記フィブリルの配向方向は、圧着体の断面の SEM 画像における、任意の 40 本のフィブリルの、基材を構成する繊維方向に対する配向方向を確認することで判断でき、前記割合は、該 40 本のフィブリルに対する、基材を構成する繊維方向に対し、略垂直方向に配向しているフィブリルの本数から算出した値である。

[0026] 本圧着体の形状および大きさは特に制限されず、所望の用途等に応じて適宜選択すればよい。

本圧着体の厚さも特に制限されず、用いる用途に応じて適宜選択すればよいが、不織布や延伸多孔質膜の圧着体の場合、通常 $10 \mu\text{m}$ 以上、好ましく

は50 μ m以上であり、通常30mm以下、好ましくは25mm以下である。

[0027] 本圧着体は、フッ素樹脂を含む不織布、延伸多孔質膜または繊維Aが用いられてきた用途に好適に用いることができ、特に、医療分野や電気機器分野、半導体分野等に好適に用いることができ、具体的には、フィルター、各種セパレータ、衣類等として好適に使用される。

[0028] 本圧着体は、所望の用途に応じて、該用途に要求される機能材料を1種以上含んでいてもよい。該機能材料としては、具体的には、例えば、食材、薬剤（医薬、農業、工業用）、色素、吸着剤、消臭剤、芳香剤、防虫剤、電子デバイス材料、酵素、触媒が挙げられる。

本圧着体がこのような機能材料を含む場合、特に、該機能材料が耐熱性に劣る材料であっても、その機能材料が有する機能、性質等を生かした圧着体を得ることができる。

例えば、薬剤等を含む場合、その徐放性等が制御された圧着体を得ることもできる。

[0029] <基材>

前記基材は、 $-CF_2-$ 基の含有量が85質量%以上のフッ素樹脂（但し、PTFEを除く）を含む基材であり、該フッ素樹脂からなる基材が好ましい。

フッ素樹脂中の $-CF_2-$ 基の含有量は、固体核磁気共鳴法（NMR）または質量分析法（MSスペクトル法）等により、測定・算出することができる。

[0030] 前記フッ素樹脂としては、該樹脂の構成中、 $-CF_2-$ 基の含有量が85質量%以上である樹脂であり、かつ、PTFE以外の樹脂であれば特に制限されないが、具体的には、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-

パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（E P E）、フルオロエチレンービニルエーテル共重合体（F E V E）およびポリ（クロロトリフルオロエチレン）（P C T F E）が挙げられる。

前記基材中に含まれるフッ素樹脂は、2種以上であってもよいが、通常1種である。

[0031] これらのフッ素樹脂の中では、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気絶縁性に優れる等の点から、P F A、F E Pが好ましく、下記本方法において、二酸化炭素により可塑化しやすい等の点から、P F Aがより好ましい。

なお、P F Aは、非粘着性であり、摩擦係数が小さいため、P F A不織布、P F A延伸多孔質膜およびP F A繊維Aから選ばれる少なくとも1種の圧着体としては、従来、機械的強度に優れるものを得ることができなかったが、本発明の一実施形態によれば、このようなP F Aを含む圧着体であっても、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を容易に得ることができる。

[0032] 前記不織布、延伸多孔質膜および繊維Aとしては特に制限されず、従来公知の不織布、延伸多孔質膜および繊維Aを用いることができる。

[0033] 前記不織布を構成する繊維や、前記繊維Aの平均繊維径は、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは5 μm 以上、さらに好ましくは10 μm 以上であり、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは100 μm 以下、さらに好ましくは80 μm 以下である。

平均繊維径が前記範囲内にあると、繊維表面積が大きくなることで、P T F Eのフィブリルをより多く形成でき、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を得ることができる等の点で好ましい。

[0034] 前記平均繊維径は、測定対象となる繊維（群）を走査型電子顕微鏡（S E M）観察し、得られたS E M画像から無作為に20本の繊維を選び、これらの各繊維の繊維径（長径）を測定し、この測定結果に基づいて算出される平

均値である。

- [0035] 前記不織布を構成する繊維や、前記繊維 A の、下記式で算出される繊維径変動係数は、好ましくは 0.7 以下であり、より好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.5 以下である。繊維径変動係数が前記範囲内にあると、繊維径が均一となり、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を容易に得ることができる。

$$\text{繊維径変動係数} = \text{標準偏差} / \text{平均繊維径}$$

(なお、「標準偏差」とは、前記 20 本の繊維の繊維径の標準偏差である。)

- [0036] 前記不織布を構成する繊維や、前記繊維 A の繊維長は特に制限されないが、好ましくは 0.5 mm 以上、より好ましくは 1 mm 以上であり、好ましくは 100 mm 以下、より好ましくは 50 mm 以下である。

- [0037] 前記延伸多孔質膜としては特に制限されず、一軸延伸多孔質膜であってもよく、二軸延伸多孔質膜であってもよい。

- [0038] 前記不織布や延伸多孔質膜の空隙率は特に制限されないが、例えば 0.1 体積%以上、好ましくは 1 体積%以上であり、例えば 70 体積%以下、好ましくは 60 体積%以下である。

該空隙率は、不織布や延伸多孔質膜を構成する樹脂の比重と、不織布や延伸多孔質膜の質量実測値とから、空隙がないものとして算出された理論体積と、同不織布や延伸多孔質膜の寸法を測定することにより算出された実測体積との差から下記式により算出することができる。

$$\text{空隙率 (体積\%)} = (1 - (\text{理論体積} / \text{実測体積})) \times 100$$

- [0039] 前記不織布や延伸多孔質膜の目付は、好ましくは 100 g/m² 以下であり、より好ましくは 1 g/m² 以上、より好ましくは 80 g/m² 以下である。

- [0040] 前記不織布や延伸多孔質膜の厚さは、通常 10 μm 以上、好ましくは 50 μm 以上であり、通常 1 mm 以下、好ましくは 500 μm 以下である。

- [0041] <PTFE のフィブリル>

本圧着体は、前記基材を構成する繊維を、PTFE のフィブリルが結合し

ている。

該PTFEのフィブリルは、好ましくはPTFE粒子（PTFEディスパーションに含まれる粒子）から形成され、通常、結節（ノード）を有さない。つまり、本圧着体に含まれるフィブリルは、延伸により形成されるフィブリルとは異なる。

[0042] 前記フィブリルの平均繊維径は、基材をしっかりと結合することができ、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を容易に得ることができる等の点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは50nm以上、特に好ましくは80nm以上であり、好ましくは1μm以下、より好ましくは800nm以下、特に好ましくは500nm以下である。

フィブリルの平均繊維径は、前記繊維の平均繊維径と同様にして算出できる。

[0043] 前記フィブリルの平均繊維長は特に制限されず、得られる圧着体において、基材を構成する（隣接する）繊維間を結合できる長さであればよいが、通常1μm以上、好ましくは10μm以上であり、通常100μm以下、好ましくは40μm以下である。

前記平均繊維長は、測定対象となるフィブリル（群）を走査型電子顕微鏡（SEM）観察し、得られたSEM画像から無作為に20本のフィブリルを選び、これらの各フィブリルの繊維長を測定し、この測定結果に基づいて算出される平均値である。

[0044] 本圧着体において、前記基材100質量%に対する、前記フィブリルの含有量（PTFEの含有量）は、基材をしっかりと結合することができ、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を容易に得ることができる等の点から、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは1質量%以上、特に好ましくは2質量%以上であり、好ましくは12質量%以下、より好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。

[0045] <圧着体の製造方法>

本発明の一実施形態に係る圧着体の製造方法（以下「本方法」ともいう。）は、不織布、延伸多孔質膜および繊維Aからなる群より選ばれる少なくとも1種の基材を、

P T F E粒子と、

液体、気液混合状態または液体に近い状態の二酸化炭素との存在下で圧着する工程1を含む。

なお、前記基材としては、 $-CF_2-$ 基の含有量が85質量%以上のフッ素樹脂（但し、ポリテトラフルオロエチレンを除く）を含む基材であることが好ましく、この場合、本方法は、加工が難しいフッ素樹脂の不織布、延伸多孔質膜および繊維Aから選ばれる少なくとも1種の新規な加工方法ということもできる。

[0046] このような本方法によれば、基材を構成する樹脂を溶融するような高温の熱をかけることなく、50℃程度以下の温度で、短時間に低コストで圧着体を製造できる。また、得られる圧着体には、基本的に二酸化炭素は残留しないため、安全性、制御性および生産性に優れ、クリーンな圧着体を容易に得ることができ、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を容易に得ることができる。特に、基材が有する特性（例：不織布が有する空隙、繊維形状）を生かしたまま、圧着体を得ることができる。

さらに、本方法によれば、前記所望の用途に応じて用いられる機能材料を含む圧着体を製造する際に、該機能材料が耐熱性に劣る材料であっても、その機能材料が有する機能、性質等を生かした圧着体を得ることができる。

[0047] 前記本圧着体は、本方法で得られた圧着体であることが好ましく、該本方法によれば、基材を構成する繊維間をP T F Eのフィブリルが結合している圧着体を容易に得ることができる。

この場合、基材をしっかり結合することができ、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を容易に

得ることができる等の点から、本方法で得られる圧着体は、前記フィブリルの全体に対する、前記圧着方向に対し $0\sim 45^\circ$ に配向したフィブリルの本数の割合が 50% 以上であることが好ましい。

前記本方法で製造される圧着体では、基材を構成する繊維は圧着方向と略垂直方向に配向しやすく、そして、PTFEのフィブリルは、その繊維間をつなぐように略圧着方向に配向しやすい。従って、「フィブリルの全体に対する、前記圧着方向に対し $0\sim 45^\circ$ に配向したフィブリルの本数の割合が 50% 以上であること」は、本圧着体における、「フィブリルの全体に対する、前記基材を構成する繊維方向に対し $45\sim 90^\circ$ に配向したフィブリルの本数の割合が 50% 以上であること」に相当する。

[0048] 前記「フィブリルの全体に対する、前記圧着方向に対し $0\sim 45^\circ$ に配向したフィブリルの本数の割合が 50% 以上である」とは、圧着体を構成するフィブリルの全体に対する、前記圧着方向（圧力をかける方向）に対し略平行方向に配向しているフィブリルの本数の割合が 50% 以上であることを意味する。

前記と同様に、 45° は、角度の測る方向を変えれば、 315° と同義である。つまり、 $0\sim 45^\circ$ は、 $315\sim 360^\circ$ と同義である。

[0049] 前記圧着方向に対し $0\sim 45^\circ$ に配向したフィブリルの本数は、好ましくは、前記圧着方向に対し $0\sim 20^\circ$ に配向したフィブリルの本数であり、より好ましくは、前記圧着方向に対し $0\sim 10^\circ$ に配向したフィブリルの本数である。

圧着体を構成するフィブリルの全体に対する、前記圧着方向に対し略平行方向に配向しているフィブリルの本数の割合は、機械的強度により優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等がより起こり難い所望の形状を有する圧着体を容易に得ることができる等の点から、好ましくは $75\sim 100\%$ 、より好ましくは $85\sim 100\%$ である。

前記フィブリルの配向方向は、圧着体の断面のSEM画像における、任意の40本のフィブリルの圧着方向に対する配向方向を確認することで判断で

き、前記割合は、該40本のフィブリルに対する、圧着方向に対し略平行方向に配向しているフィブリルの本数から算出した値である。

[0050] 本方法により、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を得ることができる理由は必ずしも明らかではないが、液体、気液混合状態または液体に近い状態の二酸化炭素の存在下で圧力をかけることで、その二酸化炭素により基材表面が可塑化し、可塑化した状態で圧力をかけることで、基材がかみ合った状態で形状を固定して接着、接合できることによると考えられる。

[0051] <工程1>

前記工程1は、基材を、PTFE粒子と、液体、気液混合状態または液体に近い状態の二酸化炭素との存在下で圧着する工程であれば特に制限されず、この圧着の際に、所望の用途に応じて、該用途に要求される機能材料を1種以上含んでもよい。該機能材料としては、前記圧着体の欄に記載した機能材料と同様の材料が挙げられる。

該機能材料が耐熱性に劣る材料であっても、本方法によれば、その機能材料が有する機能、性質等を生かした圧着体を得ることができる。

[0052] 工程1で用いるPTFE粒子としては特に制限されず、従来公知のPTFE粒子を用いることができる。また、平均粒径等の異なる2種以上のPTFE粒子を用いてもよい。

工程1では、所望の圧着体を容易に形成することができる等の点から、PTFEディスパージョンを用いることが好ましい。この場合、基材を圧着する際にPTFE粒子が存在していればよく、基材とPTFEディスパージョンとを接触させた接触体と、二酸化炭素とを接触させて圧着を行ってもよく、予め、基材とPTFEディスパージョンとを接触させた後、乾燥させることで得られた乾燥体と二酸化炭素とを接触させて圧着を行ってもよい。

[0053] 前記PTFE粒子の平均粒径としては、より基材をしっかりと結合することができ、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を容易に得ることができる等の点から、好ましくは

0.15～0.35 μmである。

該平均粒径は、光散乱法により測定することができる。

[0054] 前記PTFEディスパージョンとしては特に制限されず、従来公知のディスパージョンを用いることができるが、PTFE粒子の濃度が10～60質量%であるディスパージョンを用いることが、所望の圧着体を容易に形成することができる等の点から好ましい。

なお、前記PTFEディスパージョンには、安定剤等の従来公知の添加剤が含まれていてもよい。

[0055] 工程1で用いる基材100質量%に対する、前記PTFE粒子の使用量は、基材をしっかり結合することができ、機械的強度に優れ、繊維のほつれや基材間の剥離等が起こり難い所望の形状を有する圧着体を容易に得ることができる等の点から、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは1質量%以上、特に好ましくは2質量%以上であり、好ましくは12質量%以下、より好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。

[0056] 工程1では、液体、気液混合状態または液体に近い状態の二酸化炭素の存在下で、基材を圧着する。液体、気液混合状態または液体に近い状態の二酸化炭素を基材と接触させると、基材に二酸化炭素が含浸され、基材を可塑化することができると考えられ、加熱しなくても圧着体を製造することができる。

なお、工程1では、亜臨界または超臨界状態の二酸化炭素を使用してもよいが、プレス力を低減することができ、加温機構等を有する装置などを用いなくても圧着できる等の点から、液体または気液混合状態の二酸化炭素が好ましい。また、気体状態の二酸化炭素は、基材をほとんど可塑化しないか、可塑化にかなりの時間が必要であると考えられるため、基材を迅速に可塑化できると考えられる等の点から、液体または気液混合状態の二酸化炭素が好ましい。

[0057] なお、前記「液体に近い状態の二酸化炭素」とは、具体的には、密度が0.4 g/mL（液体の二酸化炭素の密度の約半分）以上の状態にある二酸化

炭素のことをいう。

[0058] 前記工程 1 は、具体的には、系に液体または気体の二酸化炭素を導入することで行うことが好ましい。つまり、前記工程 1 としては、具体的には、下記工程 1 a または 1 b が好ましい。

工程 1 a : 不織布、延伸多孔質膜および繊維 A からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基材、ならびに、ポリテトラフルオロエチレンディスパージョンと、液体または気体の二酸化炭素とを接触させて、圧力をかける工程

工程 1 b : 不織布、延伸多孔質膜および繊維 A からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基材と、ポリテトラフルオロエチレンディスパージョンとを接触させ、次いで、乾燥させた乾燥体と、液体または気体の二酸化炭素とを接触させて、圧力をかける工程

[0059] 系に液体または気体の二酸化炭素を導入する際には、該系に導入する、基材、P T F E 粒子および二酸化炭素の順番は特に制限されず、例えば、二酸化炭素を充填させた系に、基材および P T F E 粒子を導入してもよいが、基材および P T F E 粒子を導入した系に、二酸化炭素を導入することが好ましい。

液体の二酸化炭素を導入する場合、気体の二酸化炭素を導入する場合と比べ、液化のための圧縮工程を省略することができ、このため、圧着体を短時間で製造できる。

一方、気体の二酸化炭素を導入する場合、液体の二酸化炭素を導入する場合と比べ、プロセスが容易であり、加圧ポンプを不要とすることもでき、装置を簡略化することができる。なお、気体の二酸化炭素を導入する場合、通常、導入した二酸化炭素を加圧することで、二酸化炭素を液化する。この場合、導入したすべての二酸化炭素を液化する必要はなく、少なくとも一部を液化させればよい。

[0060] 二酸化炭素の導入量は特に制限されないが、気体の二酸化炭素を導入し、圧着を 31°C (二酸化炭素の臨界温度) 以上の温度で行う場合には、圧着の際の二酸化炭素の密度が 0.4 g/mL (液体の二酸化炭素の密度の約半分

) 以上となるように二酸化炭素を導入する。

[0061] 工程1における圧着の際の面圧は、用いる基材の種類や量、所望の圧着体の形状等に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは4 MPa以上、より好ましくは5 MPa以上であり、上限は特に制限されないが、例えば50 MPa以下である。

なお、前記面圧は、系に導入した二酸化炭素の圧力とプレス圧との和である。

[0062] 工程1における圧着の際のプレス時間は、用いる基材の種類や量、圧着の際の面圧や温度等に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは0.2秒以上、より好ましくは1秒以上であり、好ましくは15分以下、より好ましくは5分以下である。

[0063] 工程1における圧着の際の温度は、用いる基材の種類や量、所望の圧着体の形状等に応じて適宜選択すればよいが、本方法によれば、温度をかけなくても所望の圧着体を得ることができるため、この効果がより発揮される等の点から、通常0℃以上、より好ましくは20℃以上であり、通常40℃以下、より好ましくは30℃以下である。

[0064] 工程1は、体積を減少させることが可能な密閉容器中で行ってもよいし、開放系のプレス装置を用いて行ってもよい。

該密閉容器としては、例えば、前記密閉空間への液体または気体の二酸化炭素の導入部と、二酸化炭素の排出部とを有し、ピストン等の密閉容器の体積を減少させて基材をプレスできる部材を有する容器が挙げられる。

[0065] 開放系のプレス装置を用いて行う方法としては、例えば、ピストン等のプレス部材の間に、前記基材をPTFEディスパージョンに接触させた接触体または乾燥体を配置し、そこに液体の二酸化炭素を導入しながら、プレスする方法が挙げられる。

開放系のプレス装置を用いる場合、処理対象の基材全体を覆うような大きな処理容器を用いずに、処理対象物をスポット的に処理でき、例えば、基材を送り出しては位置を変えてプレスを繰り返す方法や、ピストンの代りに口

ーラーでプレスする方法により、連続的に圧着体を製造することもできる。

実施例

[0066] 次に、本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0067] [実施例 1]

ピストン、二酸化炭素導入部および二酸化炭素排出部を有する密閉可能な容器（口径： $\phi 20\text{ mm}$ ）に、平均繊維径が $60\ \mu\text{m}$ の PFA 短繊維 $0.5\ \text{g}$ と、PTFE ディスパーション（ダイキン工業（株）製、ポリフロン PTFE-D D-210C、固形分 60% の水性分散液、PTFE 粒子の平均粒径： $0.22\ \mu\text{m}$ ） $0.03\ \text{g}$ （PFA 質量に対する PTFE 量が 3.6% ）とを添加した。そこに、室温（ $25\ ^\circ\text{C}$ ）で、二酸化炭素の蒸気圧（ボンベ圧： $6\ \text{MPa}$ ）に相当する二酸化炭素を導入し、ピストンを下げて容器内の体積を減少させて（二酸化炭素を液化させながら）、加重 $100\ \text{N}$ （面圧： $6.3\ \text{MPa}$ ）の圧力を 10 秒間かけることで、PFA 繊維同士を圧着した。その後、その圧力のまま、二酸化炭素を瞬時に排出し、次いで、圧力を開放した後、圧着体（ $\phi 20\ \text{mm}$ ）を容器から取り出した。

[0068] [実施例 2]

実施例 1 において、圧着の際の圧力を、加重 $3000\ \text{N}$ （面圧： $18\ \text{MPa}$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、圧着体を作製した。

[0069] [実施例 3]

実施例 1 において、圧着の際の圧力を、加重 $5000\ \text{N}$ （面圧： $22\ \text{MPa}$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、圧着体を作製した。

[0070] [比較例 1]

実施例 1 において、二酸化炭素を導入しない以外は、実施例 1 と同様にして、圧着体を作製した。

[0071] [比較例 2]

実施例 2 において、二酸化炭素を導入しない以外は、実施例 2 と同様にして、圧着体を作製した。

[0072] [比較例3]

実施例3において、二酸化炭素を導入しない以外は、実施例3と同様にして、圧着体を作製した。

[0073] [比較例4]

平均繊維径が60 μ mのPFA短繊維0.5gを、ハンドプレス機(Mini Test Press MP-WCH [(株)東洋精機製作所製])を用いて、温度:260 $^{\circ}$ C、面圧:12MPaの条件で、5分間プレスすることで圧着体(厚み:1.5mm)を作製した。

[0074] [比較例5]

比較例4において、温度を320 $^{\circ}$ Cに変更した以外は、比較例4と同様にして、圧着体(厚み:1.0mm)を作製した。

[0075] 実施例および比較例で得られた圧着体を用い、下記評価を行った。

[0076] 1. 構造観察

SEM(S-3400N、(株)日立ハイテクノロジーズ製)を用い、PFA繊維間の構造を、倍率500倍または1000倍で観察し、PTFEのフィブリルの有無、該フィブリルの向き等を確認した。

なお、実施例1~3および比較例1~4の圧着体それぞれのSEM画像の代表例として、実施例2および比較例2の圧着体における、倍率500倍のSEM画像を、それぞれ図1および2に示し、実施例1および比較例1の圧着体における、倍率1000倍のSEM画像を、それぞれ図3および4に示す。

[0077] 得られたSEM画像より、PTFEフィブリルの平均繊維径を測定した。

なお、平均繊維径は、得られたSEM画像から無作為に20本のフィブリルを選び、これら各フィブリルの繊維径を測定し、この測定結果から算出した平均値である。結果を表1に示す。

また、得られたSEM画像から無作為に40本のフィブリルを選び、これら各フィブリルの、PFA繊維方向に対する角度を測定し、該40本のフィブリルに対する、PFA繊維方向に対し45~90 $^{\circ}$ に配向したフィブリル

の本数の割合（基材繊維に略垂直方向のフィブリルの割合）を算出した。これらの結果を表1に示す。

[0078] 実施例1～3で得られた圧着体は、隣接するPFA繊維同士を、該繊維の方向に対し略垂直方向にPTFEのフィブリルが結合しており、PFA繊維同士が一体化されていた。具体的には、実施例1で得られた圧着体は、数十nm程度（最小繊維径：40nm、平均繊維径：80nm）のPTFEのフィブリルがPFA繊維間を繋ぐように結合していた。また、実施例2および3では、繊維径0.2～0.3μm程度のフィブリルも生じていた。なお、実施例1～3で得られた圧着体では、PFA繊維方向に対し、45～90°に配向したフィブリルの本数と、80～90°に配向したフィブリルの本数とはほぼ同じであった。

一方、比較例1～4で得られた圧着体は、PTFEのフィブリルがPFA繊維間を繋ぐように結合しておらず、図4のように、PTFEディスパージョン由来の平均粒径が0.2μm程度のPTFEの1次粒子がPFA繊維上や繊維間の隙間に堆積している様子が確認された。

[0079] なお、前記と同様のSEMを用い、比較例5で得られた圧着体の断面の構造を、倍率500倍で観察した画像を図5に示す。

比較例5で得られた圧着体は、繊維が熱融着して空隙がなくなり、フィルム化しており、繊維を用いる意味がなくなった圧着体（フィルム）であった。

[0080] 2. 厚みの測定

作製した圧着体の厚みを、マイクロメータ（L I T E M A T I C V L - 50、（株）ミットヨ製）を用いて測定した。結果を表1に示す。

[0081] 3. 最大圧入抵抗値の測定

作製した圧着体の機械物性として、万能引張試験機（E Z - t e s t、（株）島津製作所製）を用いて突き刺し試験を行った。

具体的には、φ20mmの圧着体を、φ12mmの穴の開いた専用の突き刺し台に取り付け、その圧着体を、φ1mmで先端Rが0.5mmの突き刺

し棒で、1 mm/s の速度で突き刺した時の最大圧入抵抗値を求めた。結果を表 1 に示す。

[0082] [表1]

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
フィブリル平均繊維径(nm)	80	185	190	—	—	—
厚み(mm)	2.4	1.3	1.2	5.5	1.4	1.4
基材繊維に対し45~90°方向のフィブリルの割合(%)	90	95	95	—	—	—
最大圧入抵抗値(N)	—	5.79	8.96	—	3.18	3.51

[0083] 実施例で得られた圧着体は、PTFEのフィブリルにより、隣接するPFA繊維同士が一体化されるため、突き差し時の抵抗値が大きくなり、本発明の一実施形態によれば、機械的強度に優れ、強固な圧着体を容易に得ることができた。

[0084] 4. 圧着体の熱による寸法変化測定

作製した圧着体の熱による繊維間の剥がれ度合いを確認するために、260°Cに設定した電気炉で1時間圧着体を加熱した前後の圧着体の厚みを、前記2.と同様にして測定した。結果を表2に示す。

[0085] [表2]

	実施例2	比較例2
加熱前厚み (mm)	1.3	1.4
加熱後厚み (mm)	2.8	3.9

[0086] 実施例で得られた圧着体は、260°Cで加熱しても、PTFEのフィブリルにより、隣接するPFA繊維同士が一体化されるため、熱膨張によるPFA繊維同士の剥がれが抑制されたと推測される。

なお、実施例1~3および比較例1~4の圧着体の代表例として、実施例2および比較例2の圧着体自体の外観写真を、それぞれ図6および7に示す。これらの図から、実施例では、繊維のほつれ等が抑制された所望の形状を有する圧着体を得られたことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 不織布、延伸多孔質膜および繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の基材の圧着体であって、
前記基材が、ポリテトラフルオロエチレン以外の、 $-CF_2-$ 基の含有量が85質量%以上であるフッ素樹脂を含む基材であり、
前記基材を構成する繊維間をポリテトラエチレンのフィブリルが結合しており、かつ、該フィブリルの全体に対する、前記基材を構成する繊維方向に対し $45 \sim 90^\circ$ に配向したフィブリルの本数の割合が50%以上である、
圧着体。
- [請求項2] 前記基材100質量%に対する、前記ポリテトラフルオロエチレンの含有量が0.2~12質量%である、請求項1に記載の圧着体。
- [請求項3] 前記フィブリルの平均繊維径が $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ である、請求項1または2に記載の圧着体。
- [請求項4] 前記基材が、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フルオロエチレン-ビニルエーテル共重合体およびポリ(クロロトリフルオロエチレン)からなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂を含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の圧着体。
- [請求項5] 不織布、延伸多孔質膜および繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の基材を、
ポリテトラフルオロエチレン粒子と、
液体、気液混合状態または液体に近い状態の二酸化炭素との存在下で圧着する工程1を含む、圧着体の製造方法。
- [請求項6] 前記工程1が、

不織布、延伸多孔質膜および繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の基材、ならびに、ポリテトラフルオロエチレンジスパーションと、液体または気体の二酸化炭素とを接触させて、圧力をかける工程1 a、または、

不織布、延伸多孔質膜および繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種と、ポリテトラフルオロエチレンジスパーションとを接触させ、次いで、乾燥させた乾燥体と、液体または気体の二酸化炭素とを接触させて、圧力をかける工程1 b

である、請求項5に記載の圧着体の製造方法。

[請求項7] 前記圧着体が、前記基材をポリテトラエチレンのフィブリルが結合している構造を有する、請求項5または6に記載の圧着体の製造方法。

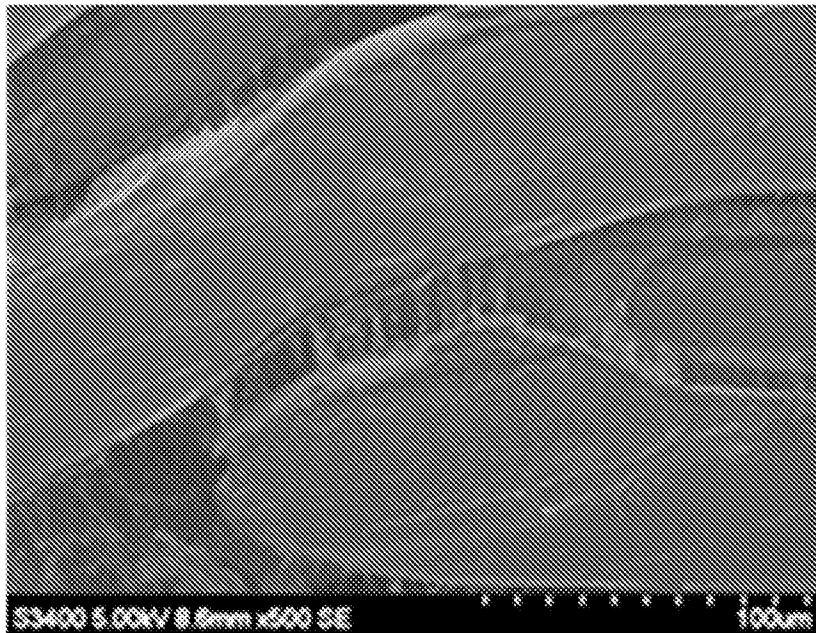
[請求項8] 前記フィブリルの全体に対する、前記圧着方向に対し $0 \sim 45^\circ$ に配向したフィブリルの本数の割合が50%以上である、請求項7に記載の圧着体の製造方法。

[請求項9] 前記圧着体中のポリテトラフルオロエチレンの含有量が、前記圧着体中の基材100質量%に対し、0.2~12質量%である、請求項5~8のいずれか1項に記載の圧着体の製造方法。

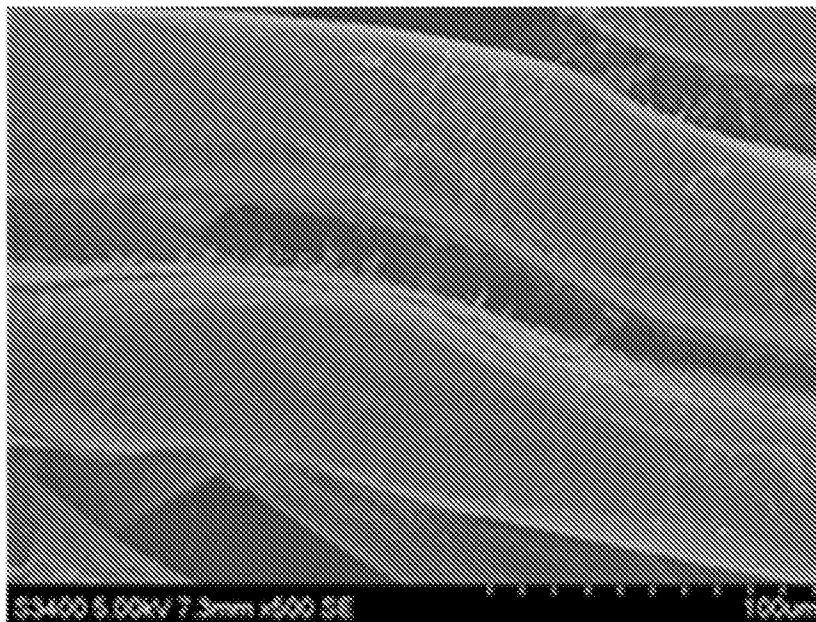
[請求項10] 前記フィブリルの平均繊維径が $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ である、請求項7または8に記載の圧着体の製造方法。

[請求項11] 前記基材が、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フルオロエチレン-ビニルエーテル共重合体およびポリ(クロロトリフルオロエチレン)からなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂を含む、請求項5~10のいずれか1項に記載の圧着体の製造方法。

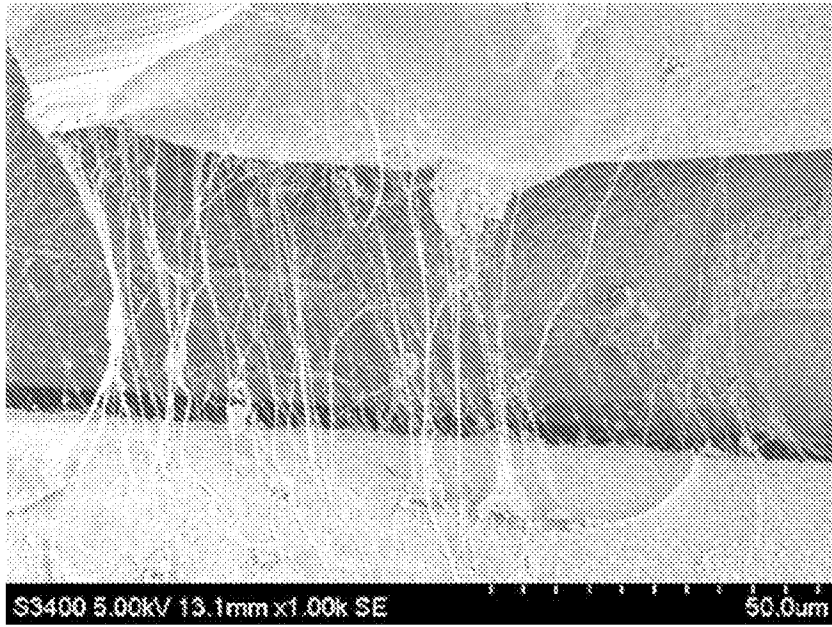
[図1]



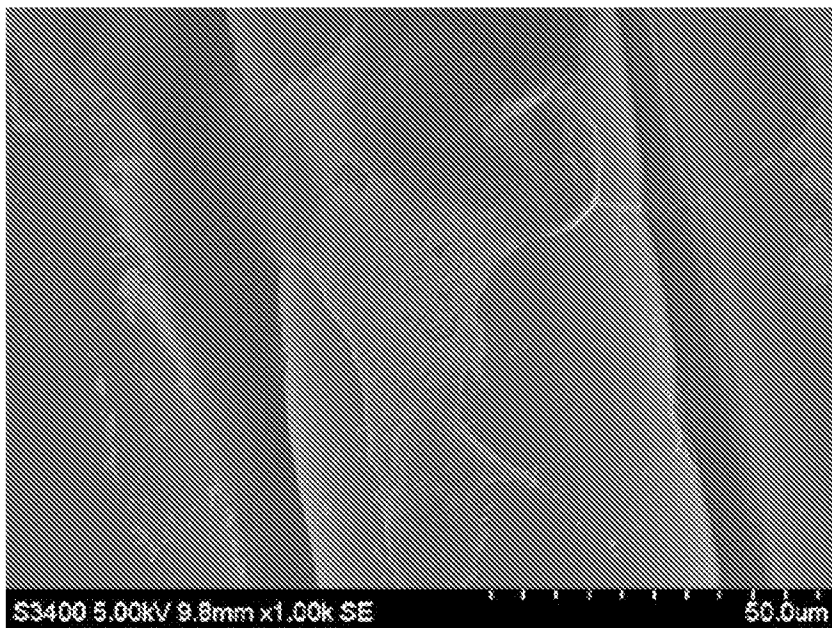
[図2]



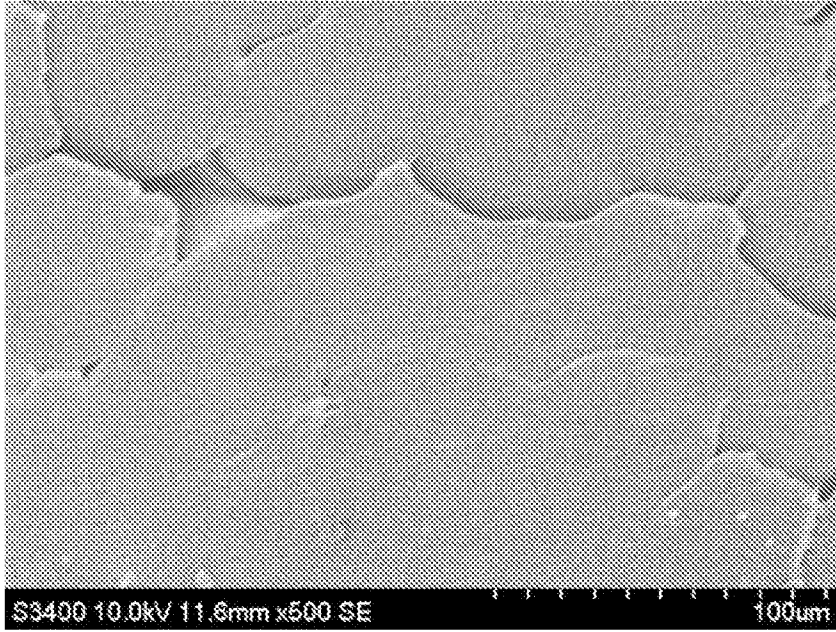
[図3]



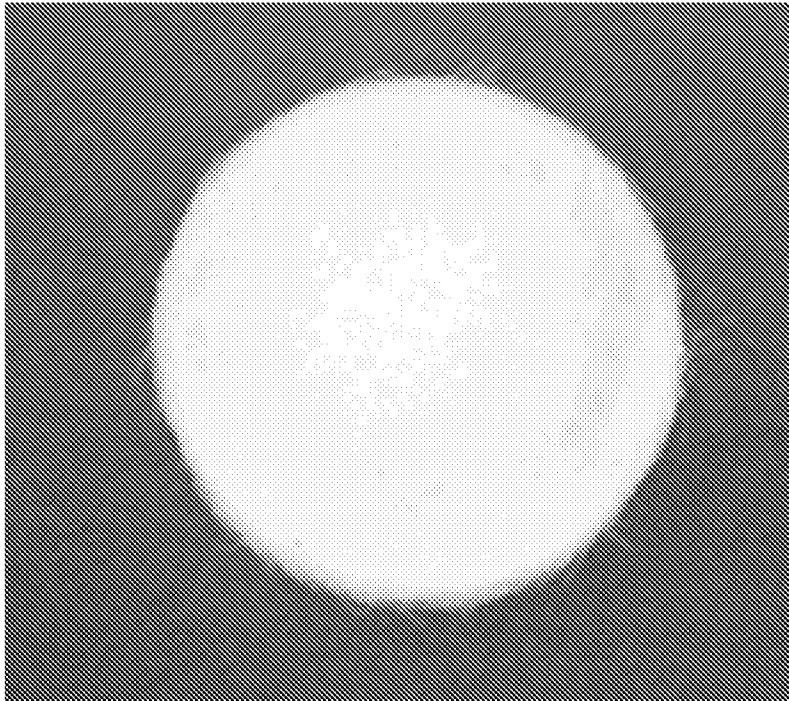
[図4]



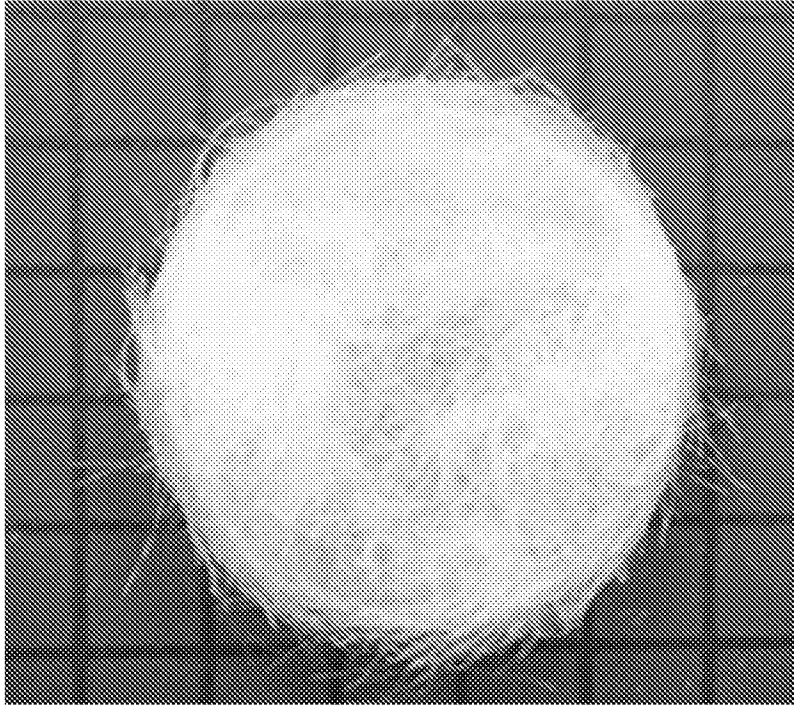
[圖5]



[圖6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl. D06M15/256(2006.01) i, C08J7/04(2020.01) i, D04H1/4318(2012.01) i,
 D06M11/76(2006.01) i
 FI: D06M15/256, C08J7/04 Z, D04H1/4318, D06M11/76
 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. D06M10/00-16/00, D06M19/00-23/18, B32B1/00-43/00, C08J5/12,
 C08J7/04-7/06, D04H1/00-18/04

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 1971-2020
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTplus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/021167 A1 (NIPPON VALQUA INDUSTRIES, LTD.) 06 February 2014, claims, production examples 1, 2, paragraph [0062], fig. 3	1-4
A	JP 2012-188774 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.) 04 October 2012, claims, fig. 1-8	1-4
A	JP 2016-513191 A (CO2NEXUS) 12 May 2016, claims 15-18, 20, 25	5-11
A	JP 2002-511907 A (MICELL INTEGRATED SYSTEMS INC.) 16 April 2002, claims 1, 4-6, 11, 12	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 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 09.09.2020	Date of mailing of the international search report 24.09.2020
---	--

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/027680

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014/021167 A1	06.02.2014	US 2015/0252522 A1 claims, production examples 1, 2, paragraph [0074], fig. 3 CN 104520496 A TW 201414536 A	
JP 2012-188774 A	04.10.2012	(Family: none)	
JP 2016-513191 A	12.05.2016	WO 2014/134435 A2 claims 15-18, 20, 25 US 2014/0237783 A1 US 2016/0265155 A1 EP 2981646 A2 CN 105121733 A KR 10-2015-0143454 A BR 112015020839 A	
JP 2002-511907 A	16.04.2002	WO 1998/054397 A1 claims 1, 4-6, 11, 12 US 6030663 A US 6165559 A US 6165560 A US 6187383 B1 US 6200637 B1 US 2001/0003604 A1 US 6287640 B1 US 2002/0025384 A1 EP 986667 A1 AU 7701598 A AU 742586 B CA 2291146 A AT 420239 T	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D06M 15/256(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i; D04H 1/4318(2012.01)i; D06M 11/76(2006.01)i FI: D06M15/256; C08J7/04 Z; D04H1/4318; D06M11/76		
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）） D06M10/00-16/00; D06M19/00-23/18; B32B1/00-43/00; C08J5/12; C08J7/04-7/06; D04H1/00-18/04 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
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 2014/021167 A1 (日本バルカー工業株式会社) 06.02.2014 (2014-02-06) 請求の範囲, 製造例 1, 2, [0062], 図 3	1-4
A	JP 2012-188774 A (三菱製紙株式会社) 04.10.2012 (2012-10-04) 特許請求の範囲, 図 1-8	1-4
A	JP 2016-513191 A (シーオーツーネクサス) 12.05.2016 (2016-05-12) 請求項 15-18, 20, 25	5-11
A	JP 2002-511907 A (マイセル・テクノロジーズ) 16.04.2002 (2002-04-16) 請求項 1, 4-6, 11, 12	5-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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 “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 09.09.2020	国際調査報告の発送日 24.09.2020	
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） 齋藤 克也 4S 9344 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/JP2020/027680

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2014/021167	A1	06.02.2014	US	2015/0252522	A1	
					Claims, Production		
					Examples 1, 2, [0074],		
					Fig.3		
				CN	104520496	A	
				TW	201414536	A	
JP	2012-188774	A	04.10.2012	(ファミリーなし)			
JP	2016-513191	A	12.05.2016	WO	2014/134435	A2	
					Claims 15-18, 20, 25		
				US	2014/0237783	A1	
				US	2016/0265155	A1	
				EP	2981646	A2	
				CN	105121733	A	
				KR	10-2015-0143454	A	
				BR	112015020839	A	
JP	2002-511907	A	16.04.2002	WO	1998/054397	A1	
					Claims 1, 4-6, 11, 12		
				US	6030663	A	
				US	6165559	A	
				US	6165560	A	
				US	6187383	B1	
				US	6200637	B1	
				US	2001/0003604	A1	
				US	6287640	B1	
				US	2002/0025384	A1	
				EP	986667	A1	
				AU	7701598	A	
				AU	742586	B	
				CA	2291146	A	
				AT	420239	T	