

(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
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/031418 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 39/16 (2006.01) *B29C 67/20* (2006.01)
B01D 71/36 (2006.01) *C08J 9/00* (2006.01)
B29C 48/20 (2019.01) *B29K 27/18* (2006.01)
B29C 55/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011709

(22) 国際出願日: 2019年3月20日(20.03.2019)

(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 2018-150113 2018年8月9日(09.08.2018) JP

(71) 出願人: 住友電気ファインポリマー株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER, INC.) [JP/JP]; 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目950番地 Osaka (JP). 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪

府大阪市中央区北浜四丁目5番3号 Osaka (JP).

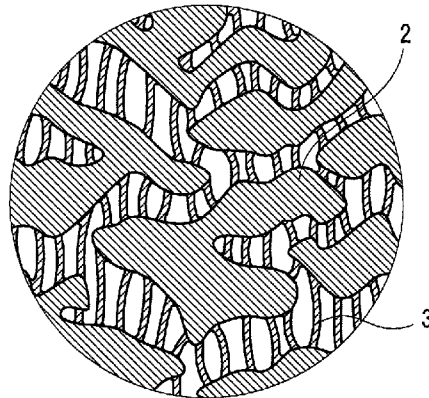
(72) 発明者: 福永 篤史 (FUKUNAGA Atsushi); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 林文弘 (HAYASHI Fumihito); 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目950番地 住友電気ファインポリマー株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号 富士興業ビル6階 天野特許事務所内 Hyogo (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, 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,

(54) Title: POROUS TUBE AND POROUS TUBE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 多孔質チューブ及び多孔質チューブの製造方法



(57) Abstract: The porous tube according to one mode of the present invention has a fibrous scaffold having polytetrafluoroethylene as the main component, and satisfies the formulae (1) and (2), when G1 is Gurley seconds, P1 is the water pressure resistance after being held for 3 hours under a 300 °C environment, G2 is Gurley seconds, P2 is the water pressure resistance after being held for 3 hours under a 360 °C environment. (1) $0.9 \leq P1/P2 \leq 1.3$ (2) $0.7 \leq G1/G2 \leq 1.1$

(57) 要約: 本開示の一態様に係る多孔質チューブは、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする繊維状骨格を有し、300℃の環境下で3時間保持した後の耐水圧をP1、ガーレー秒をG1とし、360℃の環境下で3時間保持した後の耐水圧をP2、ガーレー秒をG2とした場合、下記式(1)及び(2)を満たす。 $0.9 \leq P1/P2 \leq 1.3$ (1) $0.7 \leq G1/G2 \leq 1.1$ (2)



NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：多孔質チューブ及び多孔質チューブの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、多孔質チューブ及び多孔質チューブの製造方法に関する。

本出願は、2018年8月9日出願の日本出願第2018-150113号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] 今日、産業施設や車両、燃料電池等に多孔質フィルターが広く用いられている。この多孔質フィルターは、使用環境下で長時間に亘って一定の品質を維持できることが求められる。例えばこの多孔質フィルターは、焼却炉、乾燥炉、クリーンルーム等で用いられる場合には使用環境に応じた高い耐熱性が求められ、自動車に付設される場合には排ガスやエンジンの熱等に耐えられる高い耐熱性が求められる。

[0003] 焼却炉で用いられる多孔質フィルターとしては、例えば焼却炉の排ガス処理用のフィルターが挙げられる。このフィルターは、排ガスに対応できる高い耐熱性が要求される。このような点から、今日ではこのフィルターとしてポリテトラフルオロエチレンを主成分とする耐熱基材を備えるものが提案されている（特開2002-11312号公報参照）。

[0004] 一方、自動車に付設される多孔質フィルターとしては、例えばECU（Electronic Control Unit）近傍に配置されるエアフィルター、ヘッドライト用のエアフィルター、ガスセンサ用のエアフィルター等が挙げられる。

[0005] また、上記ガスセンサとしては、例えば自動車の排気ガスに含まれる酸素の濃度等を測定するためのガスセンサが挙げられる。このガスセンサは、外部のガスを導入するためのガス導入部を有しており、このガス導入部には、ガス透過性を有する多孔質フィルターが設けられている。この多孔質フィル

ターには、ガス透過性に加え、自動車の排ガスに対応できる高い耐熱性が要求される。そのため、今日ではこの多孔質フィルターとしてポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質体が提案されている（特開2008-216049号公報参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-11312号公報

特許文献2：特開2008-216049号公報

発明の概要

[0007] 本開示の一態様に係る多孔質チューブは、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする繊維状骨格を有し、300℃の環境下で3時間保持した後の耐水圧をP1、ガーレー秒をG1とし、360℃の環境下で3時間保持した後の耐水圧をP2、ガーレー秒をG2とした場合、下記式（1）及び（2）を満たす。

$$0.9 \leq P1 / P2 \leq 1.3 \cdots (1)$$

$$0.7 \leq G1 / G2 \leq 1.1 \cdots (2)$$

[0008] 本開示の他の一態様に係る多孔質チューブの製造方法は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする粉末の円筒状圧縮成形体の押出成形によりチューブ状体を成形する工程と、上記チューブ状体を加熱しつつ長さ方向に延伸する工程と、上記延伸する工程後のチューブ状体を長さを保ちつつ焼成する工程とを備える多孔質チューブの製造方法であって、上記焼成する工程後のチューブ状体を加熱しつつ長さ方向に収縮する工程をさらに備える。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本開示の一実施形態に係る多孔質チューブを示す模式的斜視図である。

[図2]図2は、図1の多孔質チューブの繊維状骨格を示す模式的拡大図である。

[図3]図3は、本開示の一実施形態に係る多孔質チューブの製造方法を示すフロー図である。

[図4]図4は、No. 1の多孔質チューブの繊維状骨格を示すSEM画像である。

[図5]図5は、No. 3の多孔質チューブの繊維状骨格を示すSEM画像である。

[図6]図6は、No. 1～No. 4の多孔質チューブの耐熱試験後の耐水圧を示すグラフである。

[図7]図7は、No. 1～No. 4の多孔質チューブの耐熱試験後のガーレー秒を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] [本開示が解決しようとする課題]

特許文献1のフィルター（耐熱基材）及び特許文献2の多孔質体は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とするので耐熱性に優れている。

[0011] 一方、例えば自動車用のガスセンサは、天候等の使用環境に起因して水を被ることがある。そのため、このガスセンサに用いられる多孔質フィルターは、耐水圧に優れることが望まれる。しかしながら、特許文献1及び特許文献2に記載されているような従来の多孔質フィルターは、使用するにつれて耐水圧が低下する。特に、自動車用のガスセンサは、排気ガスにより加熱され、PTFEの融点である327℃を超える高温に比較的長時間曝される場合があるが、上記従来の多孔質フィルターはこのような環境下で使用した場合に十分な耐水圧を維持し難い。

[0012] 本開示は、このような事情に基づいてなされたものであり、耐熱性に優れると共に、耐水圧を十分に維持可能な多孔質チューブの提供を目的とする。また、本開示は、耐熱性に優れると共に、耐水圧を十分に維持可能な多孔質チューブの製造方法の提供を目的とする。

[0013] [本開示の効果]

本開示によれば、耐熱性に優れると共に、耐水圧を十分に維持する多孔質

チューブ、また、耐熱性に優れると共に、耐水圧を十分に維持可能な多孔質チューブを製造しうる多孔質チューブの製造方法を提供することができる。

[0014] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0015] 本開示の一態様に係る多孔質チューブは、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする繊維状骨格を有し、 300°C の環境下で3時間保持した後の耐水圧を $P1$ 、ガーレー秒を $G1$ とし、 360°C の環境下で3時間保持した後の耐水圧を $P2$ 、ガーレー秒を $G2$ とした場合、下記式(1)及び(2)を満たす。

$$0.9 \leq P1 / P2 \leq 1.3 \cdots (1)$$

$$0.7 \leq G1 / G2 \leq 1.1 \cdots (2)$$

[0016] 当該多孔質チューブは、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする繊維状骨格を有しており耐熱性に優れる。また、当該多孔質チューブは、上記式(1)及び(2)を共に満たすので、高温環境下に曝された場合でも、通気性を保ちつつ耐水圧を十分に維持することができる。

[0017] 当該多孔質チューブは、上記式(1)及び(2)に加え、下記式(3)をさらに満たすとよい。

$$G1 - G2 < 0 \cdots (3)$$

[0018] 上記式(3)は、当該多孔質チューブを 360°C の高温環境下で3時間保持した場合に繊維状骨格の細径化が抑制されることで満足されと考えられる。そのため、上記式(3)を満たすことで、上記繊維状骨格の細径化に起因する耐水圧の低下を抑制することができる。

[0019] 当該多孔質チューブは、 280°C の環境下で1時間保持した前後での長さの変化率が5%以下であるとよい。このように、 280°C の環境下で1時間保持した前後での長さの変化率が上記上限以下であることによって、長さの変化に起因する品質の低下や交換頻度の増加を抑えることができる。

[0020] 上記繊維状骨格が、複数のノードと複数のノード同士を接続する複数のフィブリルとを有し、上記複数のフィブリルが弛みを有するとよい。このよう

に、上記繊維状骨格が、複数のノードと複数のノード同士を接続する複数のフィブリルとを有し、上記複数のフィブリルが弛みを有することによって、高温環境下に曝された場合の上記複数のフィブリルの細径化を抑制し、耐水圧の低下をより確実に抑制することができる。

[0021] 本開示の他の一態様に係る多孔質チューブの製造方法は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする粉末の円筒状圧縮成形体の押出成形によりチューブ状体を成形する工程と、上記チューブ状体を加熱しつつ長さ方向に延伸する工程と、上記延伸する工程後のチューブ状体を長さを保ちつつ焼成する工程とを備える多孔質チューブの製造方法であって、上記焼成する工程後のチューブ状体を加熱しつつ長さ方向に収縮する工程をさらに備える。

[0022] 当該多孔質チューブの製造方法は、焼成する工程後のチューブ状体を加熱しつつ長さ方向に収縮する工程を備えるので、耐熱性に優れると共に、耐水圧を十分に維持可能な多孔質チューブを製造することができる。

[0023] 上記収縮する工程における上記チューブ状体の加熱温度としては、280℃以上330℃以下が好ましい。このように、上記収縮する工程における上記チューブ状体の加熱温度が上記範囲内であることによって、高温環境下に曝された場合の多孔質チューブの耐水圧の低下を容易かつ確実に抑えることができる。

[0024] 上記収縮する工程で、上記チューブ状体の長さ方向に張力を加えないことが好ましい。このように、上記収縮する工程で上記チューブ状体の長さ方向に張力を加えないことによって、上記チューブ状体を長さ方向に容易かつ確実に収縮させることができ、高温環境下に曝された場合の多孔質チューブの耐水圧の低下を容易かつ確実に抑えることができる。

[0025] 上記延伸する工程における延伸率に対する上記収縮する工程における収縮率の比としては、0.03以上0.15以下が好ましい。このように、上記延伸する工程における延伸率に対する上記収縮する工程における収縮率の比が上記範囲内であることによって、高温環境下に曝された場合の多孔質チューブの耐水圧の低下を容易かつ確実に抑えることができる。

[0026] なお、本開示において、「主成分」とは、質量換算で最も含有割合の大きい成分をいい、例えば含有割合が50質量%以上の成分をいう。「耐水圧」とは、JIS-L1092:2009の耐水度試験B法（高水圧法）に準拠して測定される値をいう。「ガーレー秒」とは、JIS-P8117:2009に準拠して測定され、100cm³の空気が1.22kPaの平均圧力差で6.45cm²の試料を通過する時間をいう。「長さの変化率」とは、下記式（4）によって算出される値 [%] をいう。ここで、式（4）中のCは多孔質チューブの長さの変化率、L_bは変化前の長さ、L_aは変化後の長さである。

$$C [\%] = (|L_a - L_b|) \times 100 / L_b \cdots (4)$$

[0027] [本開示の実施形態の詳細]

以下、本開示の各実施形態に係る多孔質チューブ及び多孔質チューブの製造方法について図面を参照しつつ詳説する。

[0028] [第一実施形態]

<多孔質チューブ>

図1の多孔質チューブ1は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を主成分とする繊維状骨格を有し、300℃の環境下で3時間保持した後の耐水圧をP₁、ガーレー秒をG₁とし、360℃の環境下で3時間保持した後の耐水圧をP₂、ガーレー秒をG₂とした場合、下記式（1）及び（2）を満たす。

$$0.9 \leq P_1 / P_2 \leq 1.3 \cdots (1)$$

$$0.7 \leq G_1 / G_2 \leq 1.1 \cdots (2)$$

[0029] 当該多孔質チューブ1は、PTFEを主成分とする繊維状骨格を有しており耐熱性に優れる。また、当該多孔質チューブ1は、上記式（1）及び（2）を共に満たすので、高温環境下に曝された場合でも、通気性を保ちつつ耐水圧を十分に維持することができる。詳しく説明すると、PTFEを主成分とする従来の多孔質チューブは、高温環境下に曝されると、繊維状骨格が部分的に熔融することで繊維径が細くなり耐水圧が低下する。同時に、この従

来の多孔質チューブは、繊維径の細径化に伴ってガーレー秒が小さくなる。つまり、従来の多孔質チューブでは、耐水圧と通気性とはトレードオフの関係にある。これに対し、当該多孔質チューブ 1 は、後述するように高温環境下における繊維径の細径化を抑えることで耐水圧の低下及びガーレー秒が小さくなることを同時に抑制することができる。従って、当該多孔質チューブ 1 は、高温環境下に曝された場合でも、通気性を保ちつつ耐水圧を十分に維持することができる。

[0030] 当該多孔質チューブ 1 を 300℃の環境下で 3 時間保持した後の耐水圧を P_1 とし、360℃の環境下で 3 時間保持した後の耐水圧を P_2 とした場合、 P_1 / P_2 の上限としては、1.2 が好ましい。 P_1 / P_2 が上記上限を超えると、高温環境下に曝された場合に耐水圧を十分に維持し難くなるおそれがある。一方、 P_1 / P_2 の下限としては、1.0 が好ましい。 P_1 / P_2 が上記下限に満たない場合、当該多孔質チューブ 1 の製造が容易でなくなるおそれがある。

[0031] 当該多孔質チューブ 1 は、上記式 (1) 及び (2) に加え、下記式 (3) をさらに満たすことが好ましい。

$$G_1 - G_2 < 0 \cdots (3)$$

[0032] 上記式 (3) は、当該多孔質チューブ 1 を 360℃の高温環境下で 3 時間保持した場合に繊維状骨格の細径化が抑制されることで満足されと考えられる。そのため、当該多孔質チューブ 1 は、上記式 (3) を満たすことで、上記繊維状骨格の細径化に起因する耐水圧の低下を十分に抑制することができる。

[0033] 当該多孔質チューブ 1 を 300℃の環境下で 3 時間保持した後の耐水圧 P_1 の下限としては、100 kPa が好ましく、120 kPa がより好ましい。 P_1 が上記下限に満たないと、例えば車両用のエアフィルター等、水を被るような環境下で使用された場合に耐水圧が不十分となるおそれがある。一方、 P_1 の上限としては、特に限定されないが、例えば 200 kPa とすることができる。 P_1 が上記上限を超えると、当該多孔質チューブ 1 の製造が

容易でなくなるおそれや、当該多孔質チューブ 1 の通気性が不十分となるおそれがある。

[0034] 当該多孔質チューブ 1 を 300℃の環境下で 3 時間保持した後のガーレー秒 G 1 の上限としては、140 秒が好ましく、120 秒がより好ましい。G 1 が上記上限を超えると、当該多孔質チューブ 1 の通気性が不十分となるおそれがある。一方、G 1 の下限としては、20 秒が好ましく、40 秒がより好ましい。G 1 が上記下限に満たないと、当該多孔質チューブ 1 の孔径が大きくなり過ぎて耐水圧が不十分となるおそれがある。

[0035] 280℃の環境下で 1 時間保持した前後における当該多孔質チューブ 1 の長さの変化率の上限としては、5%が好ましく、4%がより好ましく、2%がさらに好ましい。当該多孔質チューブ 1 は、高温環境下における繊維径の細径化を抑えることで、高温環境下における長さ方向の収縮を抑制し、上記変化率を上記上限以下に抑えることができる。上記変化率が上記上限を超えると、高温に曝された場合に品質が低下するおそれがある。また、上記変化率が上記上限を超えると、高温に曝された場合の長さの変化量が大きくなることで所望の部位に長期間配置し難くなるおそれや、当該多孔質チューブ 1 が長さ方向の両端部で固定されている場合に固定部分に加わる応力が大きくなり、繊維が破断して漏水等の原因となるおそれがある。なお、上記変化率の下限としては、特に限定されるものではなく、0%とすることができる。

[0036] 当該多孔質チューブ 1 は、PTFE を主成分とする単層体である。当該多孔質チューブ 1 は PTFE を主成分としており、これにより優れた耐熱性、化学的安定性、耐候性、不燃性、強度等を有する。図 2 に示すように、当該多孔質チューブ 1 は、上記繊維状骨格が、複数のノード 2（粒子塊）と、複数のノード 2 同士を接続する複数のフィブリル 3（繊維状部分）とを有する。複数のフィブリル 3 は、当該多孔質チューブ 1 の軸方向に配向している。当該多孔質チューブ 1 は、フィブリル 3 間、又はノード 2 とフィブリル 3 との間の間隙が空孔を形成している。

[0037] 当該多孔質チューブ 1 は、複数のフィブリル 3 が弛みを有することが好ま

しい。複数のフィブリル3は、一旦緊張状態で固定された後に加熱によって収縮することで弛みを有するものとすることができる。一般に多孔質チューブが高温環境下に曝され、フィブリルを構成する樹脂の一部が溶融した場合、複数のフィブリルが緊張していると、溶融した樹脂がこれらのフィブリルと接続されるノード側に引っ張られ、ノードに吸収されやすい。これに対し、当該多孔質チューブ1は、複数のフィブリル3が弛んでいるので、複数のフィブリル3を構成する樹脂はフィブリル3中で吸収され、フィブリル3の細径化を招来し難い。そのため、当該多孔質チューブ1は、高温環境下に曝された場合でも複数のフィブリル3の細径化を抑制し、耐水圧の低下を確実に抑制することができる。

[0038] また、複数のフィブリル3は、一旦緊張状態で固定された後に加熱によって収縮することで、長さ方向に伸長していた繊維が縮んで繊維径が大きくなると考えられる。そのため、当該多孔質チューブ1は、高温環境下に曝された場合でも複数のフィブリル3の繊維径が適度に維持されやすい。従って、当該多孔質チューブ1は、高温環境下に曝された場合でも、耐水圧の低下をより確実に抑制することができる。

[0039] 当該多孔質チューブは、少なくとも一部のフィブリル3が屈曲部を有することが好ましい。換言すると、少なくとも一部のフィブリル3は、長さ方向の少なくとも一部分で折れ曲がっていることが好ましい。当該多孔質チューブは、少なくとも一部のフィブリル3が屈曲部を有することで、耐水圧を十分に維持しつつ、フィブリル3間の空孔面積を確保することで通水性を保ちやすい。

[0040] 当該多孔質チューブ1を360℃の環境下で3時間保持した後の複数のフィブリル3の平均繊維径をD2、360℃の環境下で3時間保持する前の複数のフィブリル3の平均繊維径をD1とした場合、下記式(5)を満たすことが好ましい。

$$0.8 \leq D2/D1 \leq 1.1 \cdots (5)$$

[0041] D2/D1の下限としては、0.9がより好ましい。一方、D2/D1の

上限としては、1.0がより好ましい。D2/D1が上記下限に満たないと、複数のフィブリル3の細径化に起因して耐水圧が不十分となるおそれがある。逆に、D2/D1が上記上限を超えると、当該多孔質チューブ1の製造が容易でなくなるおそれがある。なお、「平均繊維径」とは、任意に抽出した10本のフィブリルの平均径をいう。

[0042] 当該多孔質チューブ1におけるPTFEの含有量の下限としては、90質量%が好ましく、95質量%がより好ましく、98質量%がさらに好ましい。PTFEの含有量が上記下限に満たないと、当該多孔質チューブ1の耐熱性が不十分となるおそれがある。

[0043] なお、上記PTFEは、本開示の効果を損なわない範囲において、他の共重合性モノマーに由来する重合単位を含んでいてもよい。例えば、上記PTFEは、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、ヘキサフルオロプロピレン、（パーフルオロアルキル）エチレン、クロロトリフルオロエチレン等の重合単位を含んでいてもよい。上記他の共重合性モノマーに由来する重合単位の含有割合の上限としては、PTFEを構成する全重合単位に対して、例えば3モル%である。

[0044] 当該多孔質チューブ1は、本開示の効果を損なわない範囲において、他のフッ素樹脂や、他の任意成分等を含んでいてもよい。上記他のフッ素樹脂としては、例えばテトラフルオロエチレンー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ーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）、フルオロオレフィンービニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。

[0045] 当該多孔質チューブ1は略均一な厚さを有する。当該多孔質チューブ1の

平均厚さの下限としては、用途に応じて設定可能であるが、例えば車両用のエアフィルターである場合、0.2 mm以上3.0 mm以下とすることができる。

[0046] 当該多孔質チューブ1の気孔率の下限としては、30体積%が好ましく、40体積%がより好ましい。一方、当該多孔質チューブ1の気孔率の上限としては、90体積%が好ましく、70体積%がより好ましい。上記気孔率が上記下限に満たないと、通気性が不十分となるおそれがある。逆に、上記気孔率が上記上限を超えると、耐水圧が不十分となるおそれがある。なお、「気孔率」とは、体積に対する空孔の総体積の割合をいい、ASTM-D-792に準拠して支持層の密度を測定することで求めることができる。

[0047] <多孔質チューブの製造方法>

次に、図3を参照して、図1の多孔質チューブ1の製造方法を説明する。当該多孔質チューブの製造方法は、PTFEを主成分とする粉末の円筒状圧縮成形体の押出成形によりチューブ状体を成形する工程と、上記チューブ状体を加熱しつつ長さ方向に延伸する工程と、上記延伸する工程後のチューブ状体を長さを保ちつつ焼成する工程とを備える。当該多孔質チューブの製造方法は、上記焼成する工程後のチューブ状体を加熱しつつ長さ方向に収縮する工程をさらに備える。

[0048] 当該多孔質チューブの製造方法は、上記焼成する工程でPTFEを主成分とする複数のフィブリル3を緊張した状態で一旦固定し、その後に上記収縮する工程によってこれらのフィブリル3を収縮しつつ弛ませるものである。当該多孔質チューブの製造方法は、複数のフィブリル3を一旦緊張状態で固定した後に加熱によって収縮することで、複数のフィブリル3に弛みを持たせることができる。また、当該多孔質チューブの製造方法は、上記収縮する工程によって、長さ方向に伸長していた複数のフィブリル3が縮んで繊維径が大きくなると考えられる。当該多孔質チューブの製造方法は、複数のフィブリル3を弛ませることで、得られる多孔質チューブ1が高温環境下に曝され、複数のフィブリル3を構成する樹脂の一部が溶融した場合でも、これら

の樹脂をフィブリル 3 中で吸収させ、複数のフィブリル 3 の細径化を抑制することができる。また、当該多孔質チューブの製造方法によると、複数のフィブリル 3 の繊維径が比較的大きくなるので、得られる多孔質チューブ 1 が高温環境下に曝された場合でも、複数のフィブリル 3 の繊維径を適度に維持しやすい。従って、当該多孔質チューブの製造方法は、耐熱性に優れると共に、耐水压を十分に維持可能な多孔質チューブを製造することができる。

[0049] (成形する工程)

上記成形する工程で用いる円筒状圧縮成形体としては、P T F E を主成分とする粉末に液体潤滑剤を配合した原料を圧縮成形したものをを用いることができる。上記液体潤滑剤としては、従来からペースト押出法で用いられている各種潤滑剤を使用することができ、例えばナフサ、ホワイトオイル等の石油系溶剤、ウンデカン等の炭化水素油、トルオール、キシロール等の芳香族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、シリコンオイル、フルオロクロロカーボンオイル、これらの溶剤にポリイソブチレン、ポリイソプレンなどのポリマーを溶かした溶液、これらの 2 つ以上の混合物、表面活性剤を含む水又は水溶水などが挙げられる。

[0050] 上記成形する工程では、例えば円形の開口を有するダイと、ダイの開口の中心に配置されるコアピンとを取り付けた押出成形機によって上記円筒状圧縮成形体を押出成形してチューブ状体を成形する。この押出成形は、P T F E の融点より低い温度で行われ、一般的には常温で行われる。

[0051] 上記成形する工程では、ダイから押し出されるチューブ状体を加熱して、上記液体潤滑剤を揮発させることが好ましい。このように、上記液体潤滑剤を除去することによって次の延伸する工程でチューブ状体をより安定的に延伸することができる。

[0052] (延伸する工程)

上記延伸する工程では、上記成形する工程で成形されたチューブ状体を加熱しつつ長さ方向に延伸する。上記延伸する工程は、ダイから押し出されるチューブ状体を加熱しつつダイから押し出される速度より速い速度で巻き取

ることで行うことができる。これにより、上記チューブ状体中の上記液体潤滑剤を揮発させると共に、上記チューブ状体を多孔質化することができる。

[0053] 上記延伸する工程における上記チューブ状体の延伸率の下限としては、50%が好ましく、100%がより好ましい。一方、上記延伸率の上限としては、400%が好ましく、300%がより好ましい。上記延伸率が上記下限に満たないと、十分な通気量が得られないおそれがある。また、上記延伸率が上記下限に満たないと、後述する収縮する工程で収縮率を十分に大きくすることができず、得られる多孔質チューブ1の耐水圧が不十分となるおそれがある。逆に、上記延伸率が上記上限を超えると、上記チューブ状体が断裂するおそれがある。

[0054] 上記延伸する工程における加熱温度の下限としては、200℃が好ましく、220℃がより好ましい。一方、上記延伸する工程における加熱温度の上限としては、350℃が好ましく、300℃がより好ましい。上記加熱温度が上記下限に満たないと、得られる多孔質チューブ1の空孔径が大きくなり過ぎてこの多孔質チューブ1の耐水圧が不十分となるおそれがある。逆に、上記加熱温度が上記上限を超えると、多孔質チューブ1の孔径を十分に大きくし難くなり、この多孔質チューブ1の通気性が不十分となるおそれがある。

[0055] (焼成する工程)

上記焼成する工程では、上記延伸する工程後のチューブ状体を長さを保ちつつPTFEの融点以上に加熱して延伸状態で固定する。

[0056] 上記焼成する工程における加熱温度としては、例えば350℃以上550℃以下とすることができる。また、上記焼成する工程における加熱時間としては、例えば10秒以上20分以下とすることができる。

[0057] (収縮する工程)

上記収縮する工程では、上記焼成する工程によって複数のフィブリル3が緊張状態で固定されたチューブ状体を長さ方向に熱収縮する。当該多孔質チューブの製造方法は、この収縮する工程によって、複数のフィブリル3に弛

みを形成する。また、当該多孔質チューブの製造方法は、この収縮する工程によって、伸長状態で固定された複数のフィブリル3を縮め、これらのフィブリル3の繊維径を拡径させる。さらに、上記収縮する工程では、少なくとも一部のフィブリル3に屈曲部を形成することも好ましい。

[0058] 上記収縮する工程における上記チューブ状体の加熱温度の下限としては、280℃が好ましく、300℃がより好ましい。一方、上記加熱温度の上限としては、330℃が好ましく、320℃がより好ましい。上記加熱温度が上記下限に満たないと、上記チューブ状体の収縮率が不十分となり、得られる多孔質チューブ1の高温環境下における耐水圧が不十分となるおそれや、必要とされる加熱時間が長くなり過ぎて、製造設備の大型化や製造効率の低下を招来するおそれがある。逆に、上記加熱温度が上記上限を超えると、上記収縮する工程での熱収縮率が大きくなり過ぎて、得られる多孔質チューブ1の通気性が不十分となるおそれがある。

[0059] 上記収縮する工程における加熱時間の下限としては、5分が好ましく、8分がより好ましい。一方、上記加熱時間の上限としては、30分が好ましく、20分がより好ましい。上記加熱時間が上記下限に満たないと、上記チューブ状体の収縮率が不十分となり、得られる多孔質チューブ1の高温環境下における耐水圧が不十分となるおそれがある。また、上記加熱時間が上記下限に満たないと、必要な加熱温度が高くなり過ぎて収縮率を制御し難くなるおそれがある。逆に、上記加熱時間が上記上限を超えると、上記収縮する工程での熱収縮率が大きくなり過ぎて、得られる多孔質チューブ1の通気性が不十分となるおそれがある。また、上記加熱時間が上記上限を超えると、製造設備の大型化や製造効率の低下を招来するおそれがある。

[0060] 上記収縮する工程では、上記延伸する工程で伸長された複数のフィブリル3の伸長度に対応して収縮率を調節することが好ましい。上記延伸する工程における延伸率に対する上記収縮する工程における収縮率の比の下限としては、0.03が好ましく、0.07がより好ましい。一方、上記比の上限としては、0.15が好ましく、0.12がより好ましい。上記比が上記下限

に満たないと、複数のフィブリル3の弛みが不十分となり、高温環境下に曝された場合に得られる多孔質チューブ1の耐水圧を十分に維持し難くなるおそれがある。逆に、上記比が上記上限を超えると、上記収縮率が不必要に大きくなり製造コストが高くなるおそれや、得られる多孔質チューブ1の気孔率が低下して通気性が不十分となるおそれがある。

[0061] 上記収縮する工程では、上記チューブ状体の長さ方向に張力を加えないことが好ましい。これにより、当該多孔質チューブの製造方法は、上記延伸する工程で長さ方向に伸長した複数のフィブリル3に弛みを形成しやすい。その結果、高温環境下に曝された場合の多孔質チューブ1の耐水圧の低下を容易かつ確実に抑えることができる。

[0062] 当該多孔質チューブの製造方法では、上記収縮する工程後のチューブ状体が多孔質チューブ1を構成する。なお、当該多孔質チューブの製造方法は、上記収縮する工程後の上記チューブ状体を所望の寸法に裁断する工程をさらに備えていてもよい。

[0063] [その他の実施形態]

今回開示された実施の形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本開示の範囲は、上記実施形態の構成に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0064] 例えば当該多孔質チューブの製造方法は、上述のように、チューブ状体を長さ方向に収縮する観点から、上記収縮する工程ではこのチューブ状体の長さ方向に張力を加えないことが好ましい。但し、上記収縮する工程では、上記チューブ状体の収縮率を制御する観点からこのチューブ状体の長さ方向に一定の張力を加えることも可能である。

実施例

[0065] 以下、実施例によって本開示をさらに詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0066] [実施例]

[No. 1]

PTFEを主成分とする粉末の円筒状圧縮成形体の押出成形によりチューブ状体を成形し（成形する工程）、このチューブ状体を加熱温度230℃、加熱時間3分、延伸率270%で長さ方向に延伸し（延伸する工程）、延伸後のチューブ状体を長さを保ちつつ加熱温度430℃、加熱時間5分で焼成した（焼成する工程）。この焼成後のチューブ状体の耐水圧は100kPa、ガーレー秒は70秒であった。なお、本実施例において、耐水圧は、JIS-L1092:2009の耐水度試験B法（高水圧法）に準拠し、1分間に100kPaの割合でチューブ状体の内側から水圧を加え、外側に水が漏れ出した水圧によって求めた。また、ガーレー秒は、JIS-P8117:2009に準拠し、100cm³の空気が1.22kPaの平均圧力差で6.45cm²の試料（チューブ状体）を通過する時間によって測定した。

[0067] 上記延伸する工程後のチューブ状体に加熱温度320℃、加熱時間10分で張力を加えずに熱処理を施し、このチューブ状体を長さ方向に収縮率30%で収縮させ（収縮する工程）、No. 1の多孔質チューブを製造した。No. 1の多孔質チューブの内周面側のSEM画像を図4に示す。

[0068] [No. 2]

上記延伸する工程の延伸条件を加熱温度230℃、加熱時間3分、延伸率160%とし、上記収縮する工程の収縮条件を加熱温度320℃、加熱時間10分、収縮率15%とした以外、No. 1と同様にして多孔質チューブを製造した。

[0069] [比較例]

[No. 3]

上記収縮する工程を行わなかった以外、No. 1と同様にしてNo. 3の多孔質チューブを製造した。No. 3の多孔質チューブの内周面側のSEM画像を図5に示す。

[0070] [No. 4]

上記収縮する工程を行わなかった以外、No. 2と同様にしてNo. 4の

多孔質チューブを製造した。

[0071] (耐水圧)

N o. 1～N o. 4 の多孔質チューブについて、300℃～360℃の所定の高温環境下で3時間保持した耐熱試験後の耐水圧を求めた。この測定結果を図6に示す。また、300℃の環境下で3時間保持した後の耐水圧P1、及び360℃の環境下で3時間保持した後の耐水圧P2を表1に示す。

[0072] (ガーレー秒)

N o. 1～N o. 4 の多孔質チューブについて、300℃～360℃の所定の高温環境下で3時間保持した耐熱試験後の耐水圧を求めた。この測定結果を図7に示す。また、300℃の環境下で3時間保持した後のガーレー秒G1、及び360℃の環境下で3時間保持した後のガーレー秒G2を表1に示す。

[0073] [表1]

	耐水圧			ガーレー秒		
	300℃で3時間保持した後の耐水圧P1 [kPa]	360℃で3時間保持した後の耐水圧P2 [kPa]	P1/P2	300℃で3時間保持した後のガーレー秒G1 [秒]	360℃で3時間保持した後のガーレー秒G2 [秒]	G1/G2
No.1	125	115	1.1	48	60	0.8
No.2	168	138	1.2	111	120	0.9
No.3	103	80	1.3	50	25	2.0
No.4	165	123	1.3	132	81	1.6

[0074] <評価結果>

図6及び図7に示すように、N o. 3及びN o. 4の多孔質チューブは、360℃で3時間保持した後の耐水圧P2に対する300℃で3時間保持した後の耐水圧P1の比が1.3以上であり、かつ360℃で3時間保持した後のガーレー秒G2に対する300℃で3時間保持した後のガーレー秒G1の比が1.1よりも大きい。このように、N o. 3及びN o. 4の多孔質チューブは、耐水圧と通気性とはトレードオフの関係にあり、高温環境下に曝された場合に耐水圧が大きく低下している。

[0075] これに対し、N o. 1及びN o. 2の多孔質チューブは、360℃で3時

間保持した後の耐水圧 P_2 に対する 300°C で 3 時間保持した後の耐水圧 P_1 の比が 0.9 以上 1.3 以下であり、かつ 360°C で 3 時間保持した後のガーレー秒 G_2 に対する 300°C で 3 時間保持した後のガーレー秒 G_1 の比が 0.7 以上 1.1 以下である。このように、No. 1 及び No. 2 の多孔質チューブは、高温環境下に曝された場合でも耐水圧が十分に維持されている。これは、上述の収縮する工程によって、一旦伸長状態で固定された複数のフィブリル弛み、かつこれらのフィブリルの繊維径が拡張したためと考えられる。

[0076] (長さの変化率)

No. 1 ~ No. 4 の多孔質チューブについて、 280°C の環境下で 1 時間保持した前後での長さの変化率を求めた。この測定結果を表 2 に示す。

[0077] [表2]

	変化率[%]
No.1	2
No.2	4
No.3	12
No.4	16

[0078] <評価結果>

表 2 に示すように、No. 3 及び No. 4 の多孔質チューブは、 280°C の環境下で 1 時間保持した前後での長さの変化率が 12 % 以上となっており、高温環境下における寸法変化割合が大きいことが分かる。これに対し、No. 1 及び No. 2 の多孔質チューブは、 280°C の環境下で 1 時間保持した前後での長さの変化率が 5 % 以下であり、高温環境下における寸法変化率が小さい。これは、上述の収縮する工程によって複数のフィブリルの繊維径が拡張されることで、これらのフィブリルが長さ方向に収縮し難くなったためと考えられる。

符号の説明

- [0079] 1 多孔質チューブ
 2 ノード
 3 フィブリル

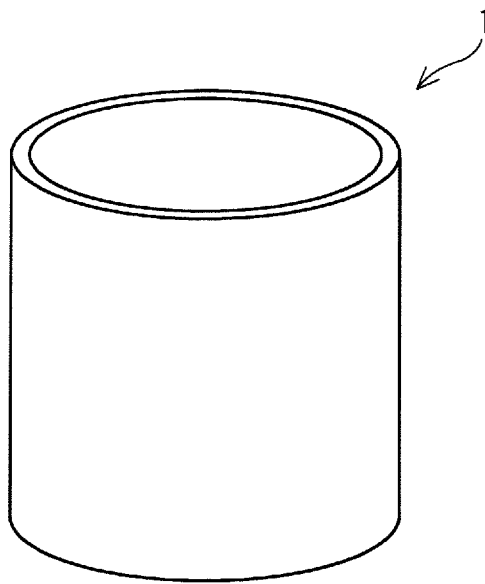
請求の範囲

- [請求項1] ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする繊維状骨格を有し、
 300℃の環境下で3時間保持した後の耐水圧をP1、ガーレー秒
 をG1とし、360℃の環境下で3時間保持した後の耐水圧をP2、
 ガーレー秒をG2とした場合、下記式(1)及び(2)を満たす多孔
 質チューブ。
- $0.9 \leq P1 / P2 \leq 1.3 \dots (1)$
 $0.7 \leq G1 / G2 \leq 1.1 \dots (2)$
- [請求項2] 下記式(3)をさらに満たす請求項1に記載の多孔質チューブ。
 $G1 - G2 < 0 \dots (3)$
- [請求項3] 280℃の環境下で1時間保持した前後での長さの変化率が5%以
 下である請求項1又は請求項2に記載の多孔質チューブ。
- [請求項4] 上記繊維状骨格が、複数のノードと複数のノード同士を接続する複
 数のフィブリルとを有し、
 上記複数のフィブリルが弛みを有する請求項1、請求項2又は請求
 項3に記載の多孔質チューブ。
- [請求項5] ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする粉末の円筒状圧縮成形
 体の押出成形によりチューブ状体を成形する工程と、
 上記チューブ状体を加熱しつつ長さ方向に延伸する工程と、
 上記延伸する工程後のチューブ状体を長さを保ちつつ焼成する工程
 と
 を備える多孔質チューブの製造方法であって、
 上記焼成する工程後のチューブ状体を加熱しつつ長さ方向に収縮す
 る工程
 をさらに備える多孔質チューブの製造方法。
- [請求項6] 上記収縮する工程における上記チューブ状体の加熱温度が280℃
 以上330℃以下である請求項5に記載の多孔質チューブの製造方法
 。

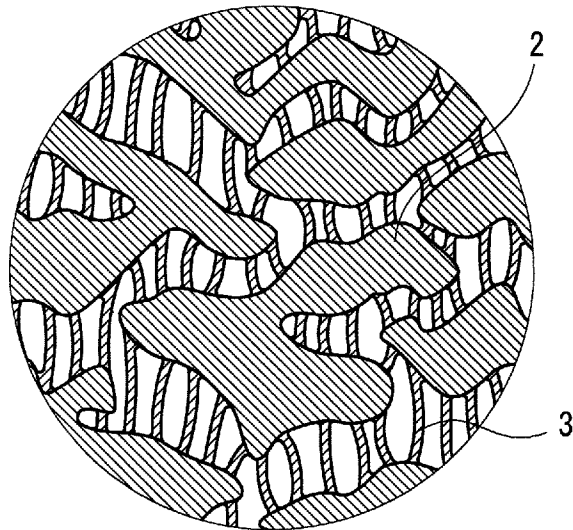
[請求項7] 上記収縮する工程で、上記チューブ状体の長さ方向に張力を加えない請求項5又は請求項6に記載の多孔質チューブの製造方法。

[請求項8] 上記延伸する工程における延伸率に対する上記収縮する工程における収縮率の比が0.03以上0.15以下である請求項5、請求項6又は請求項7に記載の多孔質チューブの製造方法。

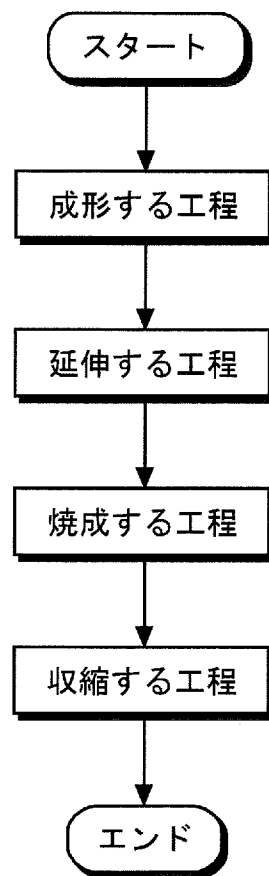
[図1]



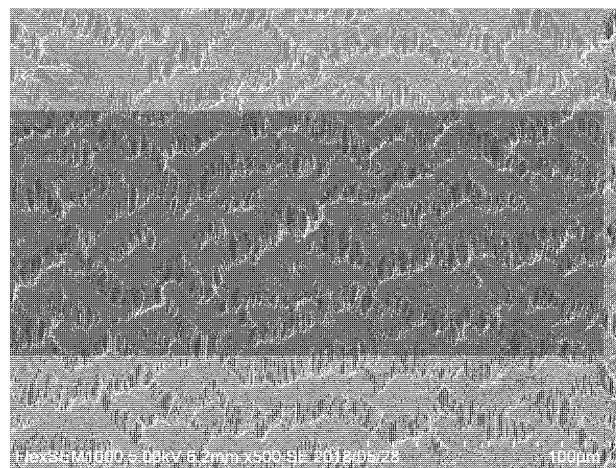
[図2]



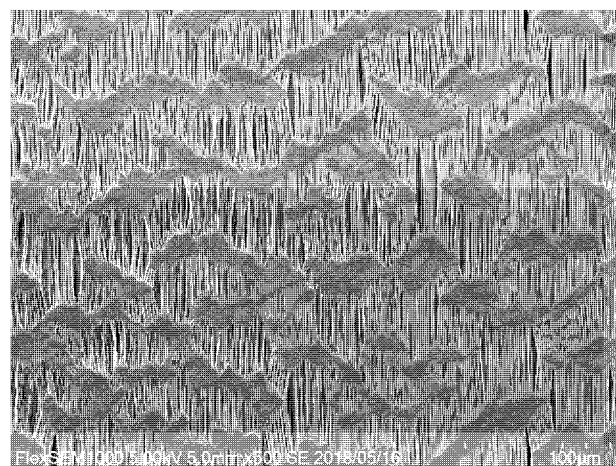
[図3]



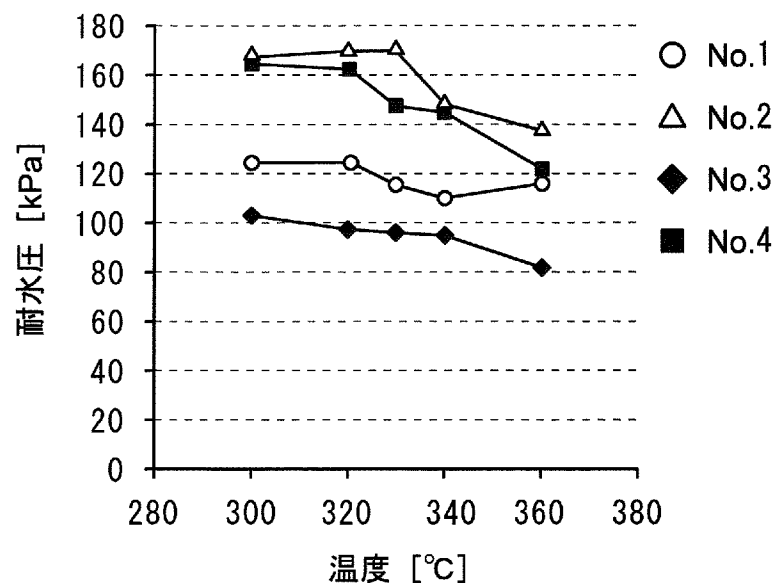
[図4]



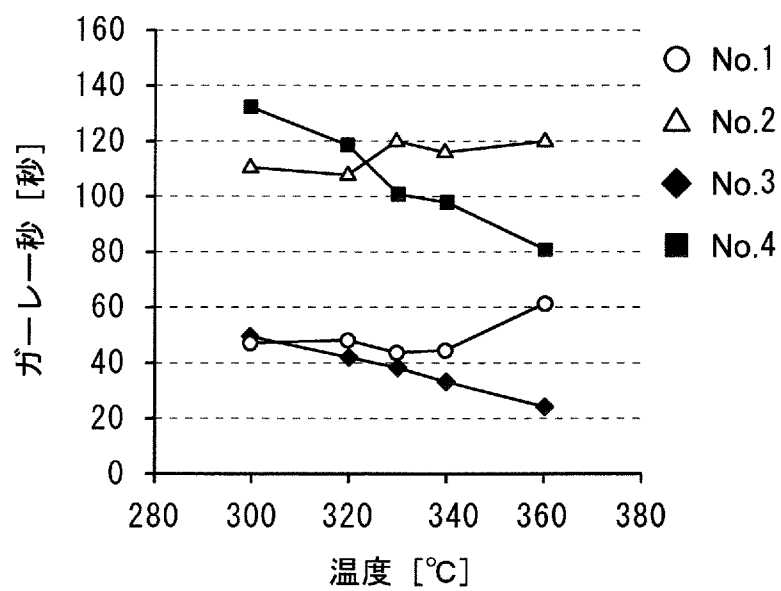
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B01D39/16 (2006.01) i, B01D71/36 (2006.01) i, B29C48/20 (2019.01) i, B29C55/22 (2006.01) i, B29C67/20 (2006.01) i, C08J9/00 (2006.01) i, B29K27/18 (2006.01) n

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. B01D39/16, B01D71/36, B29C48/20, B29C55/22, B29C67/20, C08J9/00, B29K27/18

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-11224 A (NITTO DENKO CORP.) 16 January 2001, claims, paragraphs [0001]-[0003], [0014]-[0033] (Family: none)	1-8
A	JP 2017-528346 A (W.L. GORE & ASSOCIATES, INC.) 28 September 2017, claims, paragraphs [0058]-[0087], fig. 1-8 & US 2016/0075914 A1, claims, paragraphs [0049]-[0072], fig. 1-8 & WO 2016/040632 A2 & EP 3191215 A2 & KR 10-2017-0049600 A & CN 107075153 A	1-8
A	JP 9-241412 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 16 September 1997 (Family: none)	1-8



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
11.06.2019

Date of mailing of the international search report
18.06.2019

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011709

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-256549 A (NITTO DENKO CORP.) 13 September 1994 (Family: none)	1-8
A	JP 6-106037 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 19 April 1994 (Family: none)	1-8
A	JP 10-323923 A (NITTO DENKO CORP.) 08 December 1998 (Family: none)	1-8
A	JP 6-246142 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 06 September 1994 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D39/16 (2006.01)i, B01D71/36 (2006.01)i, B29C48/20 (2019.01)i, B29C55/22 (2006.01)i, B29C67/20 (2006.01)i, C08J9/00 (2006.01)i, B29K27/18 (2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D39/16, B01D71/36, B29C48/20, B29C55/22, B29C67/20, C08J9/00, B29K27/18

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-11224 A (日東電工株式会社) 2001.01.16, 特許請求の範囲, [0001]-[0003], [0014]-[0033] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2017-528346 A (ダブリュ. エル. ゴア アンド アソシエイツ, インコーポレイティド) 2017.09.28, 特許請求の範囲, [0058]-[0087], 図 1-8 & US 2016/0075914 A1, Claims, [0049]-[0072], FIG. 1-8 & WO 2016/040632 A2 & EP 3191215 A2 & KR 10-2017-0049600 A & CN 107075153 A	1-8

☑ 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

11.06.2019

国際調査報告の発送日

18.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関根 崇

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

3838

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-241412 A (住友電気工業株式会社) 1997. 09. 16, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-256549 A (日東電工株式会社) 1994. 09. 13, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-106037 A (住友電気工業株式会社) 1994. 04. 19, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-323923 A (日東電工株式会社) 1998. 12. 08, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-246142 A (住友電気工業株式会社) 1994. 09. 06, (ファミリーなし)	1-8