

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
【部門区分】第 2 部門第 1 区分  
【発行日】令和 6 年 11 月 8 日(2024.11.8)

【国際公開番号】WO2023/162368  
【出願番号】特願 2024-502829(P2024-502829)  
【国際特許分類】

B 0 1 D 69/12(2006.01)  
B 0 1 D 71/36(2006.01)  
B 0 1 D 69/02(2006.01)  
B 0 1 D 69/00(2006.01)  
B 0 1 D 69/10(2006.01)  
B 3 2 B 5/18(2006.01)  
B 3 2 B 5/32(2006.01)  
B 3 2 B 27/30(2006.01)

10

【F I】

B 0 1 D 69/12  
B 0 1 D 71/36  
B 0 1 D 69/02  
B 0 1 D 69/00  
B 0 1 D 69/10  
B 3 2 B 5/18  
B 3 2 B 5/32  
B 3 2 B 27/30

20

D

【手続補正書】  
【提出日】令和 6 年 8 月 21 日(2024.8.21)  
【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0004  
【補正方法】変更  
【補正の内容】  
【0004】

30

本開示の一態様に係る多孔質膜積層体は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質膜を 1 又は複数備えており、下記式(1)を満たす。

$$P / > - 31.6 \times 10^3 \ln R a + 168 \cdots (1)$$

(式(1)中、Pは、平均バブルポイント[kPa]である。は、上記平均バブルポイントの測定で用いられた試験液の表面張力[dyn/cm]である。Raは、上記多孔質膜の表面粗さ[nm]であり、14nm Ra 96nmである。)

40

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0007  
【補正方法】変更  
【補正の内容】  
【0007】

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、微粒子の捕捉性能に優れる多孔質膜積層体を提供することを目的とする。

【手続補正 3】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0011

50

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0011】

上記平均バブルポイントPは、多孔質膜内部の孔（スロート）の大きさと関連し、多孔質膜内部の繊維密度が高いほど平均バブルポイントPが高い値となる。一方、上記表面粗さRaは、多孔質膜入口の孔の大きさを示し、多孔質膜表面の繊維密度が高いほど表面粗さRaが小さい値となる。表面粗さRaが14nm以上96nm以下であることで、微粒子の捕捉性能を良好にできる。P/ が  $-31.6 \times \ln Ra + 168$  よりも小さい場合、多孔質膜の繊維密度が多孔質膜内部よりも多孔質膜入口（多孔質膜表面）の方が低いことを示し、厚さ方向に流れる粒子が繊維に衝突する機会が少ないために捕捉性能が低くなる。また微粒子の捕捉は多孔質膜内部のスロート部に集中して進行するので孔の目詰まりが早く起きるため、多孔質膜の寿命が短くなる。従って、当該多孔質膜積層体は、上記式（1）を満たす場合、すなわちP/ が  $-31.6 \times \ln Ra + 168$  よりも大きいと、多孔質膜入口（多孔質膜表面）から内部まで繊維密度が高い事を示し、厚さ方向に流れる粒子が繊維に衝突する機会が増大するために捕捉性能が高くなる。また表面から内部に向かって広い範囲で粒子を捕捉するため、目詰まりが生じ難いので、多孔質膜の寿命が長くなる効果を期待できる。

10

## 【手続補正4】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0023

20

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0023】

多孔質膜積層体10の平均流量孔径Kの上限としては、87nmが好ましく、58nmがより好ましく、51nmがさらに好ましく、40nmが特に好ましい。多孔質膜積層体10の平均流量孔径Kの上限が、上記上限以下であることで、多孔質膜積層体10における微粒子の捕捉性能が優れる。一方、多孔質膜積層体10の平均流量孔径Kの下限としては、15nmが好ましく、20nmがより好ましい。多孔質膜積層体10の平均流量孔径Kが上記下限未満の場合、多孔質膜積層体10の圧力損失が増大するおそれがある。

## 【手続補正5】

30

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0048

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0048】

加熱により融着する方法としては、具体的には、まず多孔質膜を例えば支持膜の片面に積層し、この積層体を加熱することで各層を境界で熱融着させて一体化し、多孔質膜積層体を得る。この加熱温度の下限としては、PTFEのガラス転移点である327 が好ましく、360 がより好ましい。一方、加熱温度の上限としては、400 が好ましい。加熱温度が327 未満の場合、各層の熱融着が不十分となるおそれがある。一方、加熱温度が400 を超える場合、各層が変形するおそれがある。また、上記加熱時間としては、0.5分以上3分以下が好ましい。

40

## 【手続補正6】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0055

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0055】

&lt; 多孔質膜積層体 &gt;

[ 試験 No. 1 ]

50

原料粉末であるヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体（FEP変性PTFE（IRスペクトルでHF<sub>2</sub>Pの吸収があり、第2融解熱量28.6 J/g、分子量が約400万））のファインパウダーの水性ディスパーション（分散媒：水、固形分濃度約55質量%）を調製した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

次に、厚さ50 μmのアルミ箔をガラス平板の上に離がないように広げて固定し、前記で調製したディスパーションを滴下した後、日本ベアリング社製のステンレス鋼製のスライドシャフト（ステンレスファインシャフトSNSF型、外径20 mm）を滑らすようにして変性PTFEのディスパーションをアルミ箔一面に均一になるように伸ばした。この箔を80℃で60分乾燥、250℃で1時間加熱、340℃で1時間加熱の各工程を経た後、自然冷却し、アルミ箔上に固定されたFEP変性PTFE薄膜（FEP変性PTFE製無孔質膜）を形成させた。加熱によるFEP変性PTFEは大気下などの高濃度酸素存在下では熱分解して凸凹になり表面粗さが高まるため、その作用を抑制するために、不活性ガス雰囲気下（窒素ガス）にて加熱した。次に、アルミ箔を塩酸で溶解除去しFEP変性PTFE薄膜（FEP変性PTFE製無孔質膜）を得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

次に、原料粉末として、PTFEファインパウダーA（第2融解熱量26.0 J/g、分子量約500万）を用い、下記の手順でPTFEシートを作製し、支持膜とした。最初に、PTFEファインパウダー100質量部に対し、液状潤滑剤としてのソルベントナフサ（出光石油社製「スーパーゾルFP-25」）23質量部の割合で混合した。次に、上記混合物を成形機に入れて圧縮成形し、ブロック状成形物を得た。次に、該ブロック状成形物を連続的にシート状に押出成形した後、圧延ロールに通し、さらに液状潤滑剤を除去するために加熱ロール（130℃～220℃）に通してロールに巻き取り、平均厚さ320 μmのPTFEシートを形成した。次に、ロール温度250℃～280℃で縦方向（流れ方向）に3.5倍延伸した。続いて縦延伸後のシートの幅方向の両端をチャックで掴み、流れ方向とは垂直な方向である横方向に150℃の雰囲気下で23倍延伸を行った。そのまま285℃で0.25分～1分間保持して熱固定を行った。このように延伸されたシートを360℃の加熱炉を通過させて1.5分間焼結した。これにより、平均厚さ0.008 mm、平均流量孔径235 nm、平均バブルポイント194 kPa、ガーレー秒13秒及びポリスチレン粒子捕捉率0%の支持膜を得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

[試験No. 2]

原料粉末としてPTFEファインパウダーB（第2融解熱量15.8 J/g、分子量約2800万）を用いた。ここで使用されるPTFEファインパウダーBは、テトラフルオロエチレンを乳化重合して生成したPTFE粒子（一次粒子）からなるもの（乳化重合品

）を乾燥し、造粒した粉体である。P T F E ファインパウダー B 1 0 0 質量部に対し、液状潤滑剤としてのソルベントナフサを 1 2 質量部の割合で混合した。上記混合物を成形機に入れて圧縮成形し、ブロック状成形物を得た。次に、該ブロック状成形物を連続的にシート状に押出成形した後、圧延ローラに通し、さらに液状潤滑剤を除去するために加熱ロール（ 1 3 0 ～ 2 2 0 ）に通してロールに巻き取り、平均厚さ 3 2 0  $\mu$  m の P T F E シートを形成した。次に、ロール温度 2 5 0 ～ 2 8 0 で縦方向（流れ方向）に 4 倍延伸した。続いて縦延伸後のシートの幅方向の両端をチャックで掴み、流れ方向とは垂直な方向である横方向に 1 5 0 の雰囲気下で 2 7 倍延伸を行った。そのまま 2 8 5 で 0 . 2 5 分間～ 1 分間保持して熱固定を行った。この延伸により、平均厚さ 0 . 0 2 1 m m の試験 N o . 2 の多孔質膜を得た。

10

このように延伸されたシートを 3 6 0 の加熱炉を通過させて 1 . 5 分間焼結し、試験 N o . 2 の多孔質膜を得た。次に、N o . 1 の多孔質膜積層体と同様の工程により、平均厚さ 0 . 0 2 1 m m の試験 N o . 2 の多孔質膜積層体を得た。

20

30

40

50