

(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  
2023年7月27日(27.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/139868 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 9/00 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)  
B32B 5/18 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)  
B32B 7/027 (2019.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/039922

(22) 国際出願日: 2022年10月26日(26.10.2022)

(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 2022-007434 2022年1月20日(20.01.2022) JP

(71) 出願人: 住友電工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33号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 片山 寛一 (KATAYAMA, Hirokazu); 〒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). 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). 橋本 隆昌 (HASHIMOTO, Takamasa); 〒5900458 大阪府

泉南郡熊取町朝代西一丁目950番地 住友電工ファインポリマー株式会社内 Osaka (JP). 千野 佳奈子 (CHINO, Kanako); 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目950番地 住友電工ファインポリマー株式会社内 Osaka (JP). 辻脇 寛之 (TSUJIWAKI, Hiroyuki); 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目950番地 住友電工ファインポリマー株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

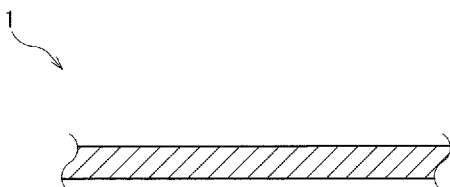
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: POROUS MEMBRANE, POROUS MEMBRANE LAMINATE, AND PRODUCTION METHOD FOR POROUS MEMBRANE

(54) 発明の名称: 多孔質膜、多孔質膜積層体及び多孔質膜の製造方法

FIG.1



(57) Abstract: A porous membrane according to the present disclosure is mainly composed of polytetrafluoroethylene, wherein a 1st Run melting curve obtained by differential scanning calorimetry at a heating rate of 10°C/minute has an endothermic peak in a range of 300°C to 360°C inclusive, and the difference between the onset temperature and the endset temperature of the endothermic peak is not more than 20°C.

(57) 要約: 本開示に係る多孔質膜は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質膜であって、昇温速度10°C/分の示差走査熱量分析で得られる1st Runの融解曲線が、300°C以上360°C以下の範囲で吸熱ピークを有し、前記吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が20°C以下である。

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, ME, 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：多孔質膜、多孔質膜積層体及び多孔質膜の製造方法 技術分野

[0001] 本開示は、多孔質膜、多孔質膜積層体及び多孔質膜の製造方法に関する。  
本出願は、2022年1月20日に出願した日本特許出願である特願2022-007434号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

### 背景技術

[0002] ポリテトラフルオロエチレンを用いた多孔質膜は、PTFEの高い耐熱性、化学的安定性、耐候性、不燃性、高強度、非粘着性、低摩擦係数等の特性と、多孔質による可撓性、分散媒透過性、粒子捕捉性、低誘電率等の特性とを有する。そのため、PTFEを主成分とする多孔質膜は、半導体関連分野、液晶関連分野及び食品医療関連分野における分散媒及び気体の精密濾過フィルタとして多用されている。このようなフィルタとして、近年、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満の微粒子を捕捉できるPTFEを主成分とする多孔質膜を用いた多孔質フィルタが提案されている（特開2010-94579号公報参照）。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-94579号公報

### 発明の概要

[0004] 本開示の一態様に係る多孔質膜は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質膜であって、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の示差走査熱量分析で得られる1st Runの融解曲線が、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上 $360^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で吸熱ピークを有し、上記吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が $20^{\circ}\text{C}$ 以下である。

### 図面の簡単な説明

[0005] [図1]図 1 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜を示す模式的部分断面図である。

[図2]図 2 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の一例を示す模式的部分断面図である。

[図3]図 3 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の他の一例を示す模式的部分断面図である。

[図4]図 4 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の他の一例を示す模式的部分断面図である。

[図5]図 5 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の他の一例を示す模式的部分断面図である。

[図6]図 6 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の他の一例を示す模式的部分断面図である。

[図7]図 7 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の他の一例を示す模式的部分断面図である。

[図8]図 8 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の他の一例を示す模式的部分断面図である。

[図9]図 9 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の他の一例を示す模式的部分断面図である。

[図10]図 10 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の他の一例を示す模式的部分断面図である。

[図11]図 11 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の他の一例を示す模式的部分断面図である。

[図12]図 12 は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体の他の一例を示す模式的部分断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0006] [本開示が解決しようとする課題]

当該多孔質膜に用いるポリテトラフルオロエチレンとしては、孔の小径化を図るために分子量が高いポリテトラフルオロエチレンを用いることが好ま

しい。しかしながら、ポリテトラフルオロエチレンは分子量が高くなると、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質膜の形成材料の成形時に成形圧が高くなり、汎用の装置及び製造条件で押出成形を行うことが困難になる。また、上記多孔質膜の形成材料と押出成形機との摩擦が生じやすくなるため、多孔質膜の孔径がばらつき、濾過処理の精度が低下するおそれがある。

[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、孔径のばらつきが小さい多孔質膜を提供することを目的とする。

[0008] [本開示の効果]

本開示によれば、孔径のばらつきが小さい多孔質膜を提供できる。

[0009] [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。

[0010] (1) 本開示の一態様に係る多孔質膜は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質膜であって、昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の示差走査熱量分析で得られる  $1\text{st. Run}$  の融解曲線が、 $300^{\circ}\text{C}$  以上  $360^{\circ}\text{C}$  以下の範囲で吸熱ピークを有し、前記吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が  $20^{\circ}\text{C}$  以下である。

[0011] 当該多孔質膜は、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEともいう。）を主成分とする多孔質膜であって、示差走査熱量分析で得られる  $1\text{st. Run}$  の融解曲線の  $300^{\circ}\text{C}$  以上  $360^{\circ}\text{C}$  以下の範囲に有する吸熱ピークのオンセット温度（吸熱開始温度）とエンドセット温度（吸熱終了温度）との差が  $20^{\circ}\text{C}$  以下であることで、PTFE粒子径の粒度分布が狭い。PTFE粒子の粒度分布がブロードであるとPTFE粒子間の隙間が小さくなり、液状潤滑剤が浸透しにくくなる。一方、当該多孔質膜は、PTFE粒子径の粒度分布が狭く、PTFE粒子間の隙間が大きくなるため液状潤滑剤が浸透しやすくなる。その結果、当該多孔質膜の形成材料の押出圧力が低減されて、孔径のばらつきが小さくなるので、当該多孔質膜の濾過処理の精度を向上できる。上記「主成分」とは、質量換算で最も含有量の大きい成分をいい、

例えば含有割合が90質量%以上、好ましくは95質量%以上の成分をいう。

[0012] 示差走査熱量分析は、示差走査熱量計（DSC）を用い、以下に示す方法により測定する。試料5mg～30mgを、室温から380℃まで10℃/分の速度で加熱し（パターン1（1st. Run））、その後、380℃から100℃まで-1℃/分の速度で冷却し（パターン2）、その後、100℃から380℃まで10℃/分の速度で加熱した（パターン3（2nd. Run））。パターン1の融解曲線の300℃以上360℃以下の範囲に有する吸熱ピークのエンドセット温度を起点とし、48℃の区間を積分して求めた吸熱量を第1融解熱量とする。また、第1融解熱量と同様に、パターン3の融解曲線の300℃以上360℃以下の範囲に有する吸熱ピークのエンドセット温度を起点とし、48℃の区間を積分して求めた吸熱量を第2融解熱量とする。

[0013] （2）上記（1）において、当該多孔質膜は、前記吸熱ピークの前記オンセット温度と前記エンドセット温度との差が15℃以下であることが好ましい。このように、当該多孔質膜の上記吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が15℃以下であることによって、当該多孔質膜の形成材料の押出圧力が低減されて、孔径のばらつきをより小さくできる。

[0014] （3）上記（1）又は（2）において、当該多孔質膜は、気孔率が40%以上90%以下であることが好ましい。当該多孔質膜は、気孔率が40%以上90%以下であることで、多孔質膜における微粒子の捕捉性能を良好にしつつ、圧力損失の増大を抑制できる。ここで、「気孔率」とは、対象物の体積に対する空孔の総体積の割合をいい、ASTM-D-792に準拠して対象物の密度を測定することで求めることができる。

[0015] （4）上記（1）又は（2）において、当該多孔質膜は、孔径分布の平均流量孔径が69nm以上107nm以下であることが好ましい。当該多孔質膜は、孔径分布の平均流量孔径が69nm以上107nm以下であることで、多孔質膜における微粒子の捕捉性能を良好にしつつ、圧力損失の増大を抑

制できる。

[0016] (5) 上記(1)又は(2)において、当該多孔質膜は、孔径分布の孔径比が17%以上49%以下であることが好ましい。当該多孔質膜は、孔径分布の孔径比が17%以上49%以下であることで、積層体の孔径のばらつきが小さく、濾過処理の精度を向上できる。

[0017] (6) 本開示の他の態様に係る多孔質膜積層体は、上述の(1)から(5)に記載の当該多孔質膜を1又は複数備える。当該多孔質膜積層体は、当該多孔質膜を備えているので、濾過処理の精度に優れ、精密濾過フィルタとして好適である。

[0018] (7) 上記(6)において、本開示の他の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1又は複数の支持膜をさらに備え、前記支持膜が前記多孔質膜の片面又は両面に積層されていることが好ましい。当該多孔質膜積層体が1又は複数の多孔質の支持膜を備え、上記膜が上記多孔質膜の片面又は両面に積層されていることで、この支持膜が多孔質膜の保護材として機能するため、当該多孔質膜積層体は、捕捉性能を向上しつつ、多孔質膜積層体の機械的強度及び寿命を高めることができる。また、上記支持膜がポリテトラフルオロエチレンを主成分とすることで、耐熱性、化学的安定性等を向上できる。

[0019] (8) 本開示の他の態様に係る多孔質膜の製造方法は、ポリテトラフルオロエチレンの粉末と液状潤滑剤との混練物を成形する工程を備え、前記ポリテトラフルオロエチレンの一次粒子径における最大粒子径と最小粒子径との差が200nm以下である。ここでいう一次粒子径はポリテトラフルオロエチレンの最小単位である。上記ポリテトラフルオロエチレンの一次粒子の粒度分布がブロードであるほど、PTFE粒子同士の間隙が狭く、成形助剤が浸透し難くなり、押出圧力が低くなる。しかしながら、当該多孔質膜の製造方法は、上記ポリテトラフルオロエチレンの一次粒子径における最大粒子径と最小粒子径との差が200nm以下であることで、成形時における液状潤滑剤の浸透性に優れ、押出圧力を低減できる。ここで、最大粒子径及び最小

粒子径は、画像解析ソフトImage-Proを使用し、ポリテトラフルオロエチレンの粉末を5万倍で観察したSEM画像の粒度分布により解析できる。

[0020] (9) 上記(8)において、前記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度10℃/分の示差走査熱量分析で得られる1st. Runの融解曲線における300℃以上360℃以下の範囲の融解熱量が、60.0J/g以上であることが好ましい。上記ポリテトラフルオロエチレンの一次粒子の粒度分布がブロードであるほど、ポリテトラフルオロエチレンの粒子内部の結晶化度のばらつきが大きく、DSCの吸熱ピーク幅が広がる。当該多孔質膜の製造方法においては、上記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度10℃/分の示差走査熱量分析で得られる1st. Runの融解曲線における300℃以上360℃以下の範囲の融解熱量が、60.0J/g以上であることで、ポリテトラフルオロエチレンの粒子内部の結晶化度のばらつきが小さいため、成形時における液状潤滑剤の浸透性がより向上し、押出圧力をより低減できる。

[0021] (10) 上記(8)において、前記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度10℃/分の示差走査熱量分析で得られる1st. Runの融解曲線における300℃以上360℃以下の範囲を有する吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が20℃以下であることが好ましい。当該多孔質膜の製造方法においては、上記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度10℃/分の示差走査熱量分析で得られる1st. Runの融解曲線における300℃以上360℃以下の範囲を有する吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が20℃以下であることで、多孔質膜の製造時の押出圧力が良好な範囲に低減され、孔径のばらつきも小さくできる。

[0022] [本開示の実施形態の詳細]

以下、本開示の好適な実施形態について、図面を参照しつつ説明する。

[0023] <多孔質膜>

図1は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜を示す模式的部分断面図であ

る。多孔質膜 1 は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする 2 軸延伸多孔質膜から構成される。この 2 軸延伸多孔質膜は、P T F E を主成分とするシートの表面を直交する 2 方向に延伸して多孔質化したものである。多孔質膜 1 は、微細な不純物の透過を防止しつつ、濾過液を厚さ方向に透過させる。

[0024] 上記 P T F E 粉末としては、高分子量のものが好ましい。高分子量の P T F E 粉末を用いることで、延伸時に空孔が過度に広がることやシートの開裂を防止しつつ繊維状骨格の成長を促進することができる。また、シート内の結節を減らして、微小な空孔が緻密に形成された多孔質膜を形成することができる。

[0025] 上記 P T F E 粉末としては、高分子量のものが好ましい。高分子量の P T F E 粉末を用いることで、延伸時に空孔が過度に広がることや膜の開裂を防止しつつ繊維状骨格の成長を促進することができる。また、膜内の結節を減らして、微小な空孔が緻密に形成された多孔質膜を形成することができる。

[0026] 多孔質膜 1 を形成する P T F E 粉末の数平均分子量の下限としては、1 2 0 0 万が好ましく、2 0 0 0 万がより好ましい。一方、多孔質膜 1 を形成する P T F E 粉末の数平均分子量の上限としては、5 0 0 0 万が好ましく、4 0 0 0 万がより好ましい。多孔質膜 1 を形成する P T F E 粉末の数平均分子量が上記下限未満の場合、多孔質膜 1 の孔径が大きくなり、濾過処理の精度が低下するおそれがある。一方、多孔質膜 1 を形成する P T F E 粉末の数平均分子量が上記上限を超える場合、膜の形成が困難になるおそれがある。なお、「数平均分子量」は、成形品の比重より求めたものであるが、P T F E の分子量は測定方法によりバラツキが大きく正確な測定が困難であるため、測定方法によっては上記した範囲とはならない場合もある。

[0027] 多孔質膜 1 の昇温速度 1 0 °C / 分の示差走査熱量分析で得られる 1 s t . R u n の融解曲線が、3 0 0 °C 以上 3 6 0 °C 以下の範囲で吸熱ピークを有し、上記吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が 2 0 °C 以下であり、1 5 °C 以下であることがより好ましい。上記吸熱ピークのオンセッ

ト温度とエンドセット温度との差が20℃以下であることで、PTFE粒子径の粒度分布が狭く、粒子間の隙間が大きくなるため液状潤滑剤が浸透しやすくなる。その結果、多孔質膜1の形成材料の押出圧力が低減されて、成形された多孔質膜1の孔径のばらつきが小さくなるので、濾過処理の精度を向上できる。上記吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差は、低いほど好ましいが、製法上の観点で、5℃以上、7℃以上とすることができる。上記吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差は、5℃以上20℃以下、7℃以上15℃以下であり得る。多孔質膜1の1st Runの融解曲線の300℃以上360℃以下の範囲における吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度は、例えば原料となるPTFEの分子量、結晶化度、1次粒子径等の選択により調整することができる。

[0028] 多孔質膜1の昇温速度10℃/分の示差走査熱量分析で得られる2nd Runの融解熱量（第2融解熱量）の下限としては、10J/gが好ましく、14J/gがより好ましい。一方、多孔質膜1を形成するPTFE粉末の2nd Runの融解熱量の上限としては、23J/gが好ましく、18J/gがより好ましい。多孔質膜1の第2融解熱量が上記下限未満の場合、多孔質膜1の孔径が大きくなり、濾過処理の精度が低下するおそれがある。一方、多孔質膜1の第2融解熱量が上記上限を超える場合、膜の形成が困難になるおそれがある。

[0029] 多孔質膜1の平均厚さの下限としては、2μmが好ましく、5μmがより好ましい。一方、多孔質膜1の平均厚さの上限としては、50μmが好ましく、40μmがより好ましい。上記平均厚さが上記下限に満たないと、多孔質膜1の強度が不十分となるおそれがある。一方、上記平均厚さが上記上限を超えると、多孔質膜1が不必要に厚くなり、濾過液を透過させる際の圧力損失が大きくなるおそれがある。多孔質膜1の平均厚さが上記範囲であることで、多孔質膜1の強度及び濾過処理効率を両立させることができる。「平均厚さ」は、任意の10点の厚さの平均値をいい、標準型デジタルシックネスゲージを使用して測定される。

[0030] 多孔質膜 1 の孔径分布の平均流量孔径の上限としては、107 nm 以下であることが好ましく、90 nm 以下であることがより好ましく、73 nm 以下であることが更に好ましい。多孔質膜 1 の平均流量孔径の上限が107 nm 以下であることで、多孔質膜 1 における微粒子の捕捉性能が優れる。一方、多孔質膜 1 の孔径分布の平均流量孔径の下限としては、69 nm 以上であることが好ましく、70 nm 以上であることがより好ましく、71 nm 以上であることが更に好ましい。多孔質膜 1 の平均流量孔径が上記下限未満の場合、多孔質膜 1 の圧力損失が増大するおそれがある。多孔質膜 1 の孔径分布の平均流量孔径は、69 nm 以上107 nm 以下であることが好ましく、70 nm 以上90 nm 以下であることがより好ましく、71 nm 以上73 nm 以下であることが更に好ましい。「平均流量孔径」は、後述するように、ASTM F316-03、JIS-K3832:1990に準拠して、細孔直径分布測定装置（例えばPMI社製パームポロメータ「CFP-1500A」）により測定された孔径分布から算出することができる。

[0031] 多孔質膜 1 の孔径分布の孔径比の上限としては、49%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましく、30%以下であることが更に好ましい。多孔質膜 1 の孔径分布の孔径比の上限が、49%以下であることで、濾過処理の精度を向上することができる。多孔質膜 1 の孔径分布の孔径比の下限としては、17%以上であることが好ましく、18%以上であることがより好ましく、19%以上であることが更に好ましい。多孔質膜 1 の孔径分布の孔径比の下限が17%以上であることで、圧力損失を増大することができる。多孔質膜 1 の孔径分布の孔径比は17%以上49%以下であることが好ましく、18%以上40%以下であることがより好ましく、19%以上30%以下であることが更に好ましい。多孔質膜 1 の孔径分布の孔径比は、後述の方法により求めることができる。

[0032] 多孔質膜 1 の気孔率の上限としては、90%以下であることが好ましく、85%以下であることがより好ましい。一方、多孔質膜 1 の気孔率の下限としては、40%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好

ましい。多孔質膜 1 の気孔率が 90%を超える場合、多孔質膜 1 における微粒子の捕捉性能が不十分となるおそれがある。一方、多孔質膜 1 の気孔率が 40%未満の場合、多孔質膜 1 の圧力損失が増大するおそれがある。多孔質膜 1 の気孔率は、40%以上 90%以下であることが好ましく、50%以上 85%以下であることがより好ましい。

[0033] 多孔質膜 1 は、P T F E の他、本開示の所望の効果を損ねない範囲でその他のフッ素樹脂や添加剤を含有していてもよい。

[0034] [多孔質膜の製造方法]

当該多孔質膜の製造方法の一実施形態について説明する。当該多孔質膜の製造方法は、P T F E の粉末と液状潤滑剤との混練物を成形する工程と、成形体を延伸する工程とを備えている。

[0035] (成形する工程)

成形工程では乳化重合等により製造された P T F E の粉末と液状潤滑剤との混練物を押出してシートを成形する。原料の P T F E の粒子とは、P T F E の微細粒子からなる粉体である。P T F E の粉末としては、例えば、P T F E の微細粒子からなる粉体であり乳化重合により製造される P T F E ファインパウダーや懸濁重合により製造される P T F E モールドィングパウダーを挙げることができる。

[0036] 上記液状潤滑剤としては、従来から押出し法で用いられている各種潤滑剤を使用することができる。この液状潤滑剤としては、例えばソルベントナフサ、ホワイトオイルなどの石油系溶剤、ウンデカンなどの炭化水素油、トルオール、キシロールなど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、表面活性剤を含む水又は水溶液等が挙げられ、これらを単一で又は 2 種以上混合して用いることができる。ただし、混合の均一性の観点からは、単一成分の液状潤滑剤を用いることが好ましい。

[0037] 上記液状潤滑剤の P T F E 粉末 100 質量部に対する混合量の下限として

は、10質量部が好ましく、16質量部がより好ましい。一方、液状潤滑剤の混合量の上限としては、40質量部が好ましく、25質量部がより好ましい。液状潤滑剤の混合量が10質量部未満の場合、押出が困難になるおそれがある。逆に、液状潤滑剤の混合量が40質量部を超える場合、後述する圧縮成形が困難になるおそれがある。

[0038] 多孔質膜の形成材料には、液状潤滑剤の他に目的に応じて、他の添加剤を含ませてもよい。他の添加剤としては、例えば着色のための顔料、耐磨耗性改良、低温流れ防止、気孔生成容易化等のためのカーボンブラック、グラファイト、シリカ粉、ガラス粉、ガラス繊維、ケイ酸塩類や炭酸塩類などの無機充填剤、金属粉、金属酸化物粉、金属硫化物粉等を挙げることができる。また、多孔質構造の生成を助けるために、加熱、抽出、溶解等により除去又は分解される物質、例えば塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、PTFE以外のプラスチック、ゴム等を粉末又は溶液の状態で配合してもよい。

[0039] 本工程では、まず上記PTFE粉末と液状潤滑剤とを混合後に圧縮成形機により一次成形体であるブロック体に圧縮成形する。次に、このブロック体を室温（例えば25℃）以上50℃以下で例えば10mm/分以上30mm/分以下の速度でシート状に押出成形する。さらに、このシート状体をカレンダーロール等で圧延することで、平均厚さが250μm以上350μm以下のPTFEシートを得る。

[0040] 上記ポリテトラフルオロエチレンの一次粒子径における最大粒子径と最小粒子径との差としては、200nm以下であり、190nm以下が好ましい。当該多孔質膜の製造方法は、上記ポリテトラフルオロエチレンの一次粒子径における最大粒子径と最小粒子径との差が200nm以下であることで、成形時における液状潤滑剤の浸透性に優れ、押出圧力を低減できる。

[0041] 当該多孔質膜の製造方法においては、上記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度10℃/分の示差走査熱量分析で得られる1st. Runの融解曲線における300℃以上360℃以下の範囲の融解熱量としては、60.0J/g以上が好ましく、62.0J/g以上がより好ましい。上記ポリテ

ラフルオロエチレンの一次粒子の粒度分布がブロードであるほど、ポリテトラフルオロエチレンの粒子内部の結晶化度のばらつきが大きく、DSCの吸熱ピーク幅が広くなる。当該多孔質膜の製造方法においては、上記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度10℃/分の示差走査熱量分析で得られる1st. Runの融解曲線における300℃以上360℃以下の範囲の融解熱量が、60.0J/g以上であることで、ポリテトラフルオロエチレンの粒子内部の結晶化度のばらつきが小さいため、成形時における液状潤滑剤の浸透性がより向上し、押出圧力をより低減できる。

[0042] 当該多孔質膜の製造方法においては、上記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度10℃/分の示差走査熱量分析で得られる1st. Runの融解曲線における300℃以上360℃以下の範囲を有する吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が20℃以下であることが好ましく、15℃以下であることがより好ましい。上記吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が20℃以下であることで、PTFE粒子径の粒度分布が狭く、粒子間の隙間が大きくなるため液状潤滑剤が浸透しやすくなる。その結果、多孔質膜1の形成材料の押出圧力が低減されて、成形された多孔質膜1の孔径のばらつきが小さくなるので、濾過処理の精度を向上できる。

[0043] このPTFEシートが含む液状潤滑剤はシートの延伸後に除去してもよいが、延伸前に除去することが好ましい。液状潤滑剤の除去は、加熱、抽出、溶解等により行うことができる。加熱を行う場合、例えば130℃以上220℃以下の熱ロールでPTFEシートをロールすることで液状潤滑剤を除去することができる。液状潤滑剤としてシリコンオイルやフルオロクロロカーボンオイル等の比較的沸点が高いものを用いる場合は、抽出による除去が好適である。

[0044] (延伸する工程)

本工程では、成形体である上記PTFEシートを2軸延伸する。本工程により、気孔が形成され、多孔質膜を得ることができる。本工程では、縦方向（流れ方向）及び縦方向と直交する横方向（幅方向）に順次PTFEシート

を延伸することで、2軸延伸多孔質膜を得る。

[0045] PTFEシートの延伸は多孔質構造を緻密にするため高温で行うことが好ましい。延伸時の温度の下限としては、60℃が好ましく、120℃がより好ましい。一方、延伸時の温度の上限としては、300℃が好ましく、280℃がより好ましい。延伸時の温度が60℃未満の場合、孔径が大きくなり過ぎるおそれがある。逆に、延伸時の温度が300℃を超える場合、孔径が小さくなり過ぎるおそれがある。

[0046] さらに、2軸延伸多孔質膜は延伸後に熱固定を行うことが好ましい。熱固定を行うことで2軸延伸多孔質膜の収縮を防止し、多孔質構造をより確実に維持することができる。熱固定の具体的な方法としては、例えば2軸延伸多孔質膜の両端を固定し、200℃以上500℃以下の温度下で0.1分以上20分以下保持する方法を用いることができる。なお、延伸を多段で行う場合、各段の後に熱固定を行うことが好ましい。

[0047] 製造された多孔質膜の構成については上述の通りであるので、重複する説明を省略する。

[0048] 当該多孔質膜によれば、製造時の押出圧力が低減され、孔径のばらつきが小さいので、高い濾過処理の精度が要求されるフィルタ等として好適に用いることができる。

[0049] <多孔質膜積層体>

当該多孔質膜積層体10、20は、上述の当該多孔質膜1を備える。当該多孔質膜積層体10、20は当該多孔質膜1を1又は複数備える（図2～図12）。

[0050] 当該多孔質膜積層体は、1又は複数の支持膜をさらに備え、該支持膜が該多孔質膜の片面又は両面に積層されていることが好ましい。これによって、多孔質膜積層体の強度を向上することができる。

[0051] 図2は、本開示の一実施形態に係る多孔質膜積層体を示す模式的部分断面図である。図2に示す多孔質膜積層体10は、多孔質膜1と、上記多孔質膜1の片面に積層されている多孔質の支持膜2とを備えている。「多孔質膜積

層体 10 は、多孔質膜 1 と、上記多孔質膜 1 の片面に積層されている多孔質の支持膜 2 とを備えている」とは、「多孔質膜積層体 10 は、上記多孔質膜 1 からなる第 1 の多孔質膜 1 と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 1 の支持膜 2 と、からなり、該第 1 の支持膜 2 の 1 つの主面上に、該第 1 の多孔質膜 1 を配置してなる」と言い換えることができる。該多孔質膜積層体 10 においては、上記多孔質膜 1 の片面に積層されている多孔質の支持膜 2 を備え、多孔質膜 1 が支持膜 2 に支持されているので、機械強度を向上でき、且つ濾過目詰まり抑制することできる。

[0052] 多孔質の支持膜 2 は多孔質体であり、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とすることが好ましい。支持膜 2 がポリテトラフルオロエチレンを主成分とすることで、耐熱性、化学的安定性等を向上できる。

[0053] 支持膜 2 の平均厚さの上限としては、 $20\ \mu\text{m}$  が好ましく、 $15\ \mu\text{m}$  がより好ましい。一方、支持膜 2 の平均厚さの下限としては、 $2\ \mu\text{m}$  が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$  がより好ましい。支持膜 2 の平均厚さが  $20\ \mu\text{m}$  を超える場合、多孔質膜積層体 10 の圧力損失が増大するおそれがある。一方、支持膜 2 の平均厚さが  $2\ \mu\text{m}$  未満の場合、多孔質膜積層体 10 の強度が不十分となるおそれがある。

[0054] 支持膜 2 の平均流量孔径の下限としては、 $0.08\ \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.10\ \mu\text{m}$  がより好ましい。一方、上記平均流量孔径の上限としては、 $3.00\ \mu\text{m}$  が好ましく、 $1.50\ \mu\text{m}$  がより好ましい。支持膜 2 の平均流量孔径が  $0.08\ \mu\text{m}$  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。一方、支持膜 2 の平均流量孔径が  $3.00\ \mu\text{m}$  を超える場合、支持膜 2 の強度が不十分となるおそれがある。

[0055] 当該多孔質膜積層体 20 は、3 層構造でもよく、例えば最外層に配設される 1 対の支持膜 2 と、この 1 対の支持膜 2 間に配設される 1 の多孔質膜 1 との合計 3 層を有していてもよい。また、当該多孔質膜積層体 20 は、4 層以上の構造としてもよい。図 4 ～ 図 12 に例示する。

[0056] 当該多孔質膜積層体は、複数の上記多孔質膜と、複数の上記支持膜とを備

え、上記多孔質膜及び上記支持膜が交互に積層されており、上記支持膜が両端に配置されることが好ましい。当該多孔質膜積層体において、当該多孔質膜及び上記支持膜が交互に積層されており、上記支持膜が両端に配置されることで、多孔質膜積層体の捕捉性能、機械的強度及び寿命をより高めることができる。

[0057] 当該多孔質膜積層体が、例えば5層構造を有する場合、複数の上記多孔質膜と、複数の上記支持膜とを備え、上記多孔質膜及び上記支持膜が交互に積層され、かつ両端部に上記支持膜が積層されていることが好ましい。図6は、本開示の他の実施形態に係る多孔質膜積層体を示す模式的部分断面図である。図6に示す多孔質膜積層体20においては、最外層の1対の支持膜2間に2層の多孔質膜1を積層し、さらにこの1対の多孔質膜1の間に支持膜2を積層した5層構造を有する。このように、多孔質膜1及び支持膜2が交互に積層され、かつ両端部に支持膜2が積層されていることで、多孔質膜積層体20の捕捉性能、機械的強度及び寿命をより高めることができる。

[0058] 例えば、図3に示される様に、上記多孔質膜積層体10は、上記多孔質膜1からなる第1の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第2の多孔質膜1と、からなり、該第1の多孔質膜1の1つの主面上に、該第2の多孔質膜1を配置してなることができる。これによって、該多孔質膜積層体10の機械強度を向上し、且つ微粒子の捕捉性能（繊維での粒子捕捉確率）を向上することができる。なお、ここで、該第1の多孔質膜1と、該第2の多孔質膜1とは、同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。

[0059] また、例えば図4に示される様に、上記多孔質膜積層体20は、上記多孔質膜1からなる第1の多孔質膜1と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第1の支持膜2と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第2の支持膜2とからなり、該第1の支持膜2の1つの主面上に、該第1の多孔質膜1と、該第2の支持膜2と、を上記の順で配置してなることができる。これによって、該多孔質膜積層体20の機械強度を向上し、且つ濾過目詰まりを抑制し、且つ外傷による粒子捕捉性能の低下を抑制することができる。

なお、ここで、該第1の支持膜2と、該第2の支持膜2とは、同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。

[0060] また、例えば図5に示される様に、上記多孔質膜積層体20は、上記多孔質膜1からなる第1の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第2の多孔質膜1と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第1の支持膜2と、からなり、該第1の支持膜2の1つの主面上に、該第1の多孔質膜1と、該第2の多孔質膜1と、を上記の順で配置してなることができる。これによって、該多孔質膜積層体20の機械強度を向上し、且つ濾過目詰まりを抑制し、且つ微粒子の捕捉性能（繊維での粒子捕捉確率）を向上することができる。なお、ここで、該第1の多孔質膜1と、該第2の多孔質膜1とは、同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。

[0061] また、例えば図6に示される様に、上記多孔質膜積層体20は、上記多孔質膜1からなる第1の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第2の多孔質膜1と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第1の支持膜2と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第2の支持膜2と、からなり、該第1の支持膜2の1つの主面上に、該第1の多孔質膜1と、該第2の多孔質膜1と、該第2の支持膜2と、を上記の順で配置してなることができる。これによって、該多孔質膜積層体20の機械強度を向上し、且つ濾過目詰まりを抑制し、且つ微粒子の捕捉性能（繊維での粒子捕捉確率）を向上し、且つ外傷による粒子捕捉性能の低下を抑制することができる。なお、ここで、該第1の多孔質膜1と、該第2の多孔質膜1とは、同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。また、該第1の支持膜2と、該第2の支持膜2とは、同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。

[0062] また、例えば図7に示される様に、上記多孔質膜積層体20は、上記多孔質膜1からなる第1の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第2の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第3の多孔質膜1と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第1の支持膜2と、からなり、該第1の支持膜2の1つの主面上に、該第1の多孔質膜1と、該第2の多孔質膜1と、該第3の

多孔質膜 1 と、を上記の順で配置してなることができる。これによって、該多孔質膜積層体 20 の機械強度を向上し、且つ濾過目詰まりを抑制し、且つ微粒子の捕捉性能（繊維での粒子捕捉確率）を向上することができる。なお、ここで、該第 1 の多孔質膜 1 と、該第 2 の多孔質膜 1 と、該第 3 の多孔質膜 1 とは、それぞれ同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。

[0063] また、例えば図 8 に示される様に、上記多孔質膜積層体 20 は、上記多孔質膜 1 からなる第 1 の多孔質膜 1 と、上記多孔質膜 1 からなる第 2 の多孔質膜 1 と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 1 の支持膜 2 と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 2 の支持膜 2 と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 3 の支持膜 2 と、からなり、該第 1 の支持膜 2 の 1 つの主面上に、該第 1 の多孔質膜 1 と、該第 2 の支持膜 2 と、該第 2 の多孔質膜 1 と、該第 3 の支持膜 2 と、を上記の順で配置してなることができる。これによって、該多孔質膜積層体 20 の機械強度を向上し、且つ濾過目詰まりを抑制し、且つ外傷による粒子捕捉性能の低下を抑制することができる。なお、ここで、該第 1 の多孔質膜 1 と、該第 2 の多孔質膜 1 とは、同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。また、該第 1 の支持膜 2 と、該第 2 の支持膜 2 と、該第 3 の支持膜 2 とは、それぞれ同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。

[0064] また、例えば図 9 に示される様に、上記多孔質膜積層体 20 は、上記多孔質膜 1 からなる第 1 の多孔質膜 1 と、上記多孔質膜 1 からなる第 2 の多孔質膜 1 と、上記多孔質膜 1 からなる第 3 の多孔質膜 1 と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 1 の支持膜 2 と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 2 の支持膜 2 と、からなり、該第 1 の支持膜 2 の 1 つの主面上に、該第 1 の多孔質膜 1 と、該第 2 の多孔質膜 1 と、該第 3 の多孔質膜 1 と、該第 2 の支持膜 2 と、を上記の順で配置してなることができる。これによって、該多孔質膜積層体 20 の機械強度を向上し、且つ濾過目詰まりを抑制し、且つ微粒子の捕捉性能（繊維での粒子捕捉確率）を向上し、且つ外傷

による粒子捕捉性能の低下を抑制することができる。なお、ここで、該第1の多孔質膜1と、該第2の多孔質膜1と、該第3の多孔質膜1とは、それぞれ同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。また、該第1の支持膜2と、該第2の支持膜2とは、同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。

[0065] また、例えば図10に示される様に、上記多孔質膜積層体20は、上記多孔質膜1からなる第1の多孔質膜1と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第1の支持膜2と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第2の支持膜2と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第3の支持膜2と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第4の支持膜2と、からなり、該第1の支持膜2の1つの主面上に、該第2の支持膜2と、該第1の多孔質膜1と、該第3の支持膜2と、該第4の支持膜2と、を上記の順で配置してなることができる。これによって、該多孔質膜積層体20の機械強度を向上し、且つ濾過目詰まりを抑制し、且つ外傷による粒子捕捉性能の低下を抑制することができる。なお、ここで、該第1の支持膜2と、該第2の支持膜2と、該第3の支持膜2と、該第4の支持膜2とは、それぞれ同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。

[0066] また、例えば図11に示される様に、上記多孔質膜積層体20は、上記多孔質膜1からなる第1の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第2の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第3の多孔質膜1と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第1の支持膜2と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第2の支持膜2と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第3の支持膜2と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第4の支持膜2と、からなり、該第1の支持膜2の1つの主面上に、該第1の多孔質膜1と、該第2の支持膜2と、該第2の多孔質膜1と、該第3の支持膜2と、該第3の多孔質膜1と、該第4の支持膜2と、を上記の順で配置してなることができる。これによって、該多孔質膜積層体の機械強度を向上し、且つ濾過目詰まりを抑制し、且つ外傷による粒子捕捉性能の低下を抑制するこ

とができる。なお、ここで、該第1の多孔質膜1と、該第2の多孔質膜1と、該第3の多孔質膜1とは、それぞれ同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。また、該第1の支持膜2と、該第2の支持膜2と、該第3の支持膜2と、該第4の支持膜2とは、それぞれ同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。

[0067] また、例えば図12に示される様に、上記多孔質膜積層体20は、上記多孔質膜1からなる第1の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第2の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第3の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第4の多孔質膜1と、上記多孔質膜1からなる第5の多孔質膜1と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第1の支持膜2と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第2の支持膜2と、からなり、該第1の支持膜2の1つの主面上に、該第1の多孔質膜1と、該第2の多孔質膜1と、該第3の多孔質膜1と、該第4の多孔質膜1と、該第5の多孔質膜1と、該第2の支持膜2と、を上記の順で配置してなることができる。これによって、該多孔質膜積層体20の機械強度を向上し、且つ濾過目詰まりを抑制し、且つ微粒子の捕捉性能（繊維での粒子捕捉確率）を向上し、且つ外傷による粒子捕捉性能の低下を抑制することができる。なお、ここで、該第1の多孔質膜1と、該第2の多孔質膜1と、該第3の多孔質膜1と、該第4の多孔質膜1と、該第5の多孔質膜1とは、それぞれ同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。また、該第1の支持膜2と、該第2の支持膜2とは、同一の構成であっても良く、異なる構成であっても良い。

[0068] [多孔質膜積層体の製造方法]

当該多孔質膜積層体が例えば当該多孔質膜及び支持膜を備える場合の当該多孔質膜積層体の製造方法の一実施形態について説明する。当該多孔質膜積層体の製造方法は、多孔質膜を積層する工程を備えている。

[0069] (積層する工程)

本工程では、当該多孔質膜を例えば支持膜の片面に積層し、これらを加熱することにより、多孔質膜積層体が形成される。

[0070] 当該多孔質膜を上記支持膜に積層する方法としては、例えば加熱により融着する方法、接着剤又は粘着剤を使用して接着する方法等を挙げることができる。

[0071] 加熱により融着する方法としては、具体的には、まず当該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、P T F E のガラス転移点である 3 2 7 °C が好ましく、3 6 0 °C がより好ましい。一方、加熱温度の上限としては、4 0 0 °C が好ましい。加熱温度が 3 2 7 °C 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 4 0 0 °C 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。

[0072] 接着剤又は粘着剤を使用して接着する方法における接着剤や粘着剤としては、耐熱性、耐薬品性等の観点から、溶剤可溶性又は熱可塑性を有するフッ素樹脂又はフッ素ゴムが好ましい。

[0073] (親水化処理)

上述のようにして得られた多孔質膜積層体に対し、親水化処理を行ってもよい。この親水化処理は、多孔質膜積層体に親水性材料を含浸し、架橋するものである。この親水性材料としては、ポリビニルアルコール (P V A)、エチレンビニルアルコール共重合体 (E V O H)、アクリレート樹脂等を挙げることができる。この中でも、P T F E の繊維表面に吸着し易く、含浸を均一的に行える P V A が好ましい。

[0074] 上記親水化処理は、具体的には例えば次の手順で行うことができる。まず、多孔質膜積層体をイソプロピルアルコール (I P A) に 0. 2 5 分以上 2 分以下浸漬した後、濃度が 0. 5 質量%以上 0. 8 質量%以下の P V A 水溶液に 5 分以上 1 0 分以下浸漬する。その後、多孔質膜積層体を純水に 2 分以上 5 分以下浸漬した後に、架橋剤の添加又は電子線の照射により架橋を行う。この架橋後、多孔質膜積層体を純水で水洗し、常温 (2 5 °C) 以上 8 0 °C 以下で乾燥することで、多孔質膜積層体の表面を親水化できる。なお、上記

架橋剤としては、例えばグルタルアルデヒド架橋、テレフタルアルデヒド架橋等を形成するものが用いられる。また、上記電子線としては、例えば 6 M r a d のものを用いることができる。

[0075] 当該多孔質膜積層体によれば、当該多孔質膜を 1 又は複数備えることで、濾過処理の精度に優れる。また当該多孔質膜積層体によれば、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする 1 又は複数の支持膜をさらに備え、上記支持膜が上記多孔質膜の片面又は両面に積層されていることで、この支持膜が多孔質膜の保護材として機能するため、当該多孔質膜積層体は、捕捉性能を向上しつつ、多孔質膜積層体の機械的強度及び寿命を高めることができる。また、上記支持膜がポリテトラフルオロエチレンを主成分とすることで、耐熱性、化学的安定性等を向上できる。従って、半導体関連分野、液晶関連分野及び食品医療関連分野における洗浄、剥離、薬液供給等の用途に用いる分散媒及び気体の精密濾過フィルタに好適である。

[0076] [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。本発明の範囲は、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。

[0077] [付記 1]

ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質膜であって、  
昇温速度 1 0 ° C / 分の示差走査熱量分析で得られる 1 s t . R u n の融解曲線が、3 0 0 ° C 以上 3 6 0 ° C 以下の範囲で吸熱ピークを有し、  
前記吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が 2 0 ° C 以下である多孔質膜。

[0078] [付記 2]

前記吸熱ピークの前記オンセット温度と前記エンドセット温度との差が 1 5 ° C 以下である付記 1 に記載の多孔質膜。

[0079] [付記 3]

気孔率が40%以上90%以下である付記1又は付記2に記載の多孔質膜。  
。

[0080] [付記4]

孔径分布の平均流量孔径が69nm以上107nm以下である付記1または付記2に記載の多孔質膜。

[0081] [付記5]

孔径分布の孔径比が17%以上49%以下である付記1または付記2に記載の多孔質膜。

[0082] [付記6]

付記1から付記5のいずれか1項に記載の多孔質膜を1又は複数備える多孔質膜積層体。

[0083] [付記7]

ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする1又は複数の支持膜をさらに備え、前記支持膜が前記多孔質膜の片面又は両面に積層されている付記6に記載の多孔質膜積層体。

[0084] [付記8]

ポリテトラフルオロエチレンの粉末と液状潤滑剤との混練物を成形する工程を備え、

前記ポリテトラフルオロエチレンの一次粒子径における最大粒子径と最小粒子径との差が200nm以下である多孔質膜の製造方法。

[0085] [付記9]

前記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度10℃/分の示差走査熱量分析で得られる1st. Runの融解曲線における300℃以上360℃以下の範囲の融解熱量が、60.0J/g以上である付記8に記載の多孔質膜の製造方法。

[0086] [付記10]

前記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度10℃/分の示差走査熱量分析で得られる1st. Runの融解曲線における300℃以上360℃以下

の範囲を有する吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が20℃以下である付記8に記載の多孔質膜の製造方法。

[0087] [付記11]

付記1から付記5のいずれか1項に記載の多孔質膜からなる第1の多孔質膜と、付記1から付記5のいずれか1項に記載の多孔質膜からなる第2の多孔質膜と、からなり、

前記第1の多孔質膜の1つの主面上に、前記第2の多孔質膜を配置してなる、多孔質膜積層体。

[0088] [付記12]

付記1から付記5のいずれか1項に記載の多孔質膜からなる第1の多孔質膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第1の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第2の支持膜とからなり、

前記第1の支持膜の1つの主面上に、前記第1の多孔質膜と、前記第2の支持膜と、を前記の順で配置してなる、多孔質膜積層体。

[0089] [付記13]

付記1から付記5のいずれか1項に記載の多孔質膜からなる第1の多孔質膜と、付記1から付記5のいずれか1項に記載の多孔質膜からなる第2の多孔質膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第1の支持膜と、からなり、

前記第1の支持膜の1つの主面上に、前記第1の多孔質膜と、前記第2の多孔質膜と、を前記の順で配置してなる、多孔質膜積層体。

[0090] [付記14]

付記1から付記5のいずれか1項に記載の多孔質膜からなる第1の多孔質膜と、付記1から付記5のいずれか1項に記載の多孔質膜からなる第2の多孔質膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第1の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第2の支持膜と、からなり、

前記第1の支持膜の1つの主面上に、前記第1の多孔質膜と、前記第2の多孔質膜と、前記第2の支持膜と、を前記の順で配置してなる、多孔質膜積

層体。

[0091] [付記 1 5]

付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 1 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 2 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 3 の多孔質膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 1 の支持膜と、からなり、

前記第 1 の支持膜の 1 つの主面上に、前記第 1 の多孔質膜と、前記第 2 の多孔質膜と、前記第 3 の多孔質膜と、を前記の順で配置してなる、多孔質膜積層体。

[0092] [付記 1 6]

付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 1 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 2 の多孔質膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 1 の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 2 の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 3 の支持膜と、からなり、

前記第 1 の支持膜の 1 つの主面上に、前記第 1 の多孔質膜と、前記第 2 の支持膜と、前記第 2 の多孔質膜と、前記第 3 の支持膜と、を前記の順で配置してなる、多孔質膜積層体。

[0093] [付記 1 7]

付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 1 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 2 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 3 の多孔質膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 1 の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 2 の支持膜と、からなり、

前記第 1 の支持膜の 1 つの主面上に、前記第 1 の多孔質膜と、前記第 2 の多孔質膜と、前記第 3 の多孔質膜と、前記第 2 の支持膜と、を前記の順で配置してなる、多孔質膜積層体。

## [0094] [付記 18]

付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 1 の多孔質膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 1 の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 2 の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 3 の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 4 の支持膜と、からなり、

前記第 1 の支持膜の 1 つの主面上に、前記第 2 の支持膜と、前記第 1 の多孔質膜と、前記第 3 の支持膜と、前記第 4 の支持膜と、を前記の順で配置してなる、多孔質膜積層体。

## [0095] [付記 19]

付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 1 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 2 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 3 の多孔質膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 1 の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 2 の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 3 の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 4 の支持膜と、からなり、

前記第 1 の支持膜の 1 つの主面上に、前記第 1 の多孔質膜と、前記第 2 の支持膜と、前記第 2 の多孔質膜と、前記第 3 の支持膜と、前記第 3 の多孔質膜と、前記第 4 の支持膜と、を前記の順で配置してなる、多孔質膜積層体。

## [0096] [付記 20]

付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 1 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 2 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 3 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 4 の多孔質膜と、付記 1 から付記 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜からなる第 5 の多孔質膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 1 の支持膜と、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする第 2 の支持膜と、か

らなり、

前記第1の支持膜の1つの主面上に、前記第1の多孔質膜と、前記第2の多孔質膜と、前記第3の多孔質膜と、前記第4の多孔質膜と、前記第5の多孔質膜と、前記第2の支持膜と、を前記の順で配置してなる、多孔質膜積層体。

## 実施例

[0097] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0098] <多孔質膜>

[試験No. 1]

(成形工程)

原料粉末として表1に示すPTFEファインパウダーA（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A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。PTFEファインパウダーAの比重及び示差走査熱量計（島津製作所社製「DSC-60A」）による示差走査熱量分析結果を表1に示す。なお、示差走査熱量計による示差走査熱量分析は、上述の方法により行った。

[0099] 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ナフサ（出光石油社製「スーパーゾルFP-25」、沸点：50℃～180℃）18質量部の割合で混練した。次に、上記混練物を成形機に入れて圧縮成形し、ブロック状成形物（一次成形体）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（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4倍延伸した。続いて縦延伸後のフィルムの横方向（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25倍延伸を行ったそのまま285℃で0.25～1分間保持して熱固定を行った。この延伸により、厚さ7μmの試験No. 1の多孔質膜を得た。

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、試験No. 1の多孔質膜を得た。

[0100] [試験No. 2]

原料粉末として表1に示す比重及び示差走査熱量分析結果を有するPTFEファインパウダーB（第2融解熱量17.0J/g、分子量約2300万）を用い、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ナフサを16質量部の割合で混練したこと、並びに、縦延伸は4倍の延伸倍率とし、横延伸は21倍の延伸倍率としたこと以外は、No. 1の多孔質膜と同様の工程により試験No. 2の多孔質膜を得た。

[0101] [試験No. 3]

原料粉末として表1に示す比重及び示差走査熱量分析結果を有するPTFEファインパウダーC（第2融解熱量16.8J/g、分子量約2200万）を用い、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ナフサを16質量部の割合で混練したこと、並びに、縦延伸は6倍の延伸倍率とし、横延伸は25倍の延伸倍率としたこと以外は、No. 1の多孔質膜と同様の工程により試験No. 3の多孔質膜を得た。

[0102] <評価>

[押出圧力]

キャピラリーレオメータ（マルバーン社製「RH7」）を用い、以下に示す方法により測定した。PTFEファインパウダーA、B及びC100質量部に対し、液状潤滑剤としてイソパラフィン系炭化水素（出光スーパーゾルFP-25）を使用し、20質量部の割合で混練した。次に、上記混練物を直径15mmのバレル部に充填し、キャピラリーダイスを使用して測定温度50℃にて100mm/分の速度で押し出した時の圧力を測定した。キャピラリーダイスは流入角90°で、キャピラリーダイの長さ0.25mm、内

径 2.0 mm を使用した。

[0103] [平均流量孔径および孔径比]

初めに、試験 No. 1～試験 No. 3 の多孔質膜について、ASTM F 316-03、JIS-K 3832:1990 に準拠して、試薬として表面張力 15.9 mN/m のプロピレン, 1, 1, 2, 3, 3, 3 酸化ヘキサフッ酸 (PMI 社製「GALWICK」) を用い、細孔径分布測定器 (PMI 社製パームポロメータ「CFP-1500A」) にて、孔径分布を測定した。そして、孔径分布から最大孔径 [nm] と平均流量孔径 [nm] を求め、下記式から孔径比 [%] を算出した。孔径比が大きくなるほど多孔質膜の孔径のばらつきが大きく、多孔質膜の濾過処理の精度が低下することを意味する。

$$\text{孔径比} [\%] = \{ (\text{最大孔径} - \text{平均流量孔径}) / \text{平均流量孔径} \} \times 100$$

[0104] [気孔率]

気孔率は、ASTM-D-792 に準拠して試験 No. 1～試験 No. 3 の多孔質膜の密度を測定し、各多孔質膜の体積に対する空孔の総体積の割合を求めた。具体的には、以下の手順で気孔率を算出した。初めに、試験 No. 1～試験 No. 3 の各多孔質膜を  $\Phi 60$  mm の円形に打ち抜いて試料を作製した後に、質量 [g] と厚さ [mm] を測定した。質量は質量天秤を用いて測定し、厚さはデジタルシックネスゲージを用いて測定した。そして、下記式から気孔率 [%] を算出した。

$$\text{気孔率} [\%] = [1 - \{ \text{質量} / (\text{試料の片面の面積} \times \text{厚さ} \times \text{比重 } 2.17) \}] \times 100$$

[0105] 試験 No. 1～試験 No. 3 の多孔質膜の押出圧力、孔径比及び気孔率の評価結果を表 1 に示す。

[0106]

[表1]

| 試験番号 |                           | 原料のPTFE粉末 |      |                                            |                         |                                            |                         |                  |                   |                   |                                        | 多孔質膜                                                                  |                    |                        |                   |            |    |            |
|------|---------------------------|-----------|------|--------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------|-------------------|------------|----|------------|
|      |                           | 原料種       | 比重   | 原料の熱分析<br>(DSC)                            |                         |                                            |                         | 一次粒子径            |                   |                   |                                        | 熱分析<br>(DSC)                                                          |                    | 平均<br>厚さ<br>[ $\mu$ m] | 押出<br>圧力<br>[MPa] | 孔径分布       |    | 気孔率<br>[%] |
|      |                           |           |      | 1st. Run<br>(300-360°C)                    |                         | 2nd. Run<br>(300-360°C)                    |                         | 標準<br>偏差<br>[nm] | 最小<br>粒子径<br>[nm] | 最大<br>粒子径<br>[nm] | 最大<br>粒子径<br>と最小<br>粒子径<br>との差<br>[nm] | 1st. Run<br>(300-360°C)<br>ピーク<br>エンドセット<br>と<br>オンセット<br>との差<br>[°C] | 平均流量<br>孔径<br>[nm] |                        |                   | 孔径比<br>[%] |    |            |
|      |                           |           |      | ピーク<br>エンドセット<br>と<br>オンセット<br>との差<br>[°C] | 第1<br>融解<br>熱量<br>[J/g] | ピーク<br>エンドセット<br>と<br>オンセット<br>との差<br>[°C] | 第2<br>融解<br>熱量<br>[J/g] |                  |                   |                   |                                        |                                                                       |                    |                        |                   |            |    |            |
|      |                           |           |      |                                            |                         |                                            |                         |                  |                   |                   |                                        |                                                                       |                    |                        |                   |            |    |            |
| 1    | PTFE<br>ファイン<br>パウダー<br>A | 2.14      | 10.1 | 63.3                                       | 13.0                    | 15.8                                       | 191                     | 40               | 111               | 310               | 198                                    | 13.0                                                                  | 7                  | 10.6                   | 69.0              | 24.6       | 57 |            |
| 2    | PTFE<br>ファイン<br>パウダー<br>B | 2.16      | 8.5  | 65.7                                       | 8.3                     | 17.0                                       | 198                     | 44               | 100               | 280               | 180                                    | 11.5                                                                  | 5                  | 9.8                    | 106.2             | 17.7       | 64 |            |
| 3    | PTFE<br>ファイン<br>パウダー<br>C | 2.14      | 20.3 | 56.9                                       | 9.3                     | 16.8                                       | 186                     | 55               | 68                | 312               | 244                                    | 28.3                                                                  | 7                  | 13.5                   | 75.1              | 48.2       | 60 |            |

[0107] 表1に示すように、示差走査熱量分析で得られる1st. Runの融解曲線における300 $^{\circ}$ C以上360 $^{\circ}$ C以下の範囲を有する吸熱ピークのオンセッ

ト温度とエンドセット温度との差が $20^{\circ}\text{C}$ 以下である試験No. 1及び試験No. 2の多孔質膜は試験No. 3の多孔質膜に比べて押出圧力及び孔径比が低かった。このことから、試験No. 1及び試験No. 2の多孔質膜は、多孔質膜の孔径のばらつきが小さく、高精度の濾過処理性能を有することがわかる。特に、試験No. 1の多孔質膜においては、原料であるPTFEファインパウダーAの2nd Runの融解熱量が低く、PTFEファインパウダーAが最も分子量が高いにもかかわらず、1st Runの融解曲線の $300^{\circ}\text{C}$ 以上 $360^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲に有する吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が $20^{\circ}\text{C}$ 以下であることで、多孔質膜の製造時の押出圧力が良好な範囲に低減され、孔径のばらつきも小さくなった。

また、試験No. 1及び試験No. 2は、一次粒子径における最大粒子径と最小粒子径との差が $200\text{nm}$ 以下であり、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の示差走査熱量分析で得られる1st Runの融解曲線における $300^{\circ}\text{C}$ 以上 $360^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲の融解熱量が $60.0\text{J/g}$ 以上であるPTFEファインパウダーを原料に用いることで、成形時における液状潤滑剤の浸透性がより向上し、押出圧力をより低減できたと考えられる。

[0108] 以上の結果から、当該多孔質膜は製造時の押出圧力が低減され、孔径のばらつきが小さいので、高精度の濾過処理性能が要求されるフィルタ等として好適に用いることができる。

## 符号の説明

[0109] 1 多孔質膜、2 支持膜、10, 20 多孔質膜積層体。

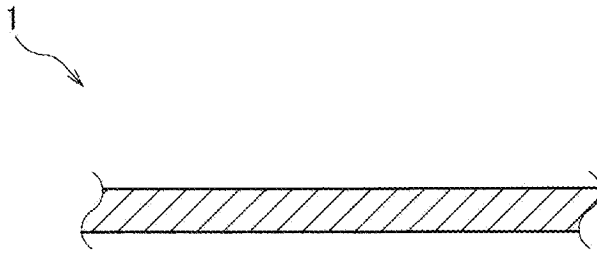
### 請求の範囲

- [請求項1]           ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質膜であって、  
昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の示差走査熱量分析で得られる 1 s t . R u n  
の融解曲線が、 $300^{\circ}\text{C}$  以上  $360^{\circ}\text{C}$  以下の範囲で吸熱ピークを有し  
、  
前記吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が  $20^{\circ}\text{C}$   
以下である多孔質膜。
- [請求項2]           前記吸熱ピークの前記オンセット温度と前記エンドセット温度との  
差が  $15^{\circ}\text{C}$  以下である請求項 1 に記載の多孔質膜。
- [請求項3]           気孔率が  $40\%$  以上  $90\%$  以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載  
の多孔質膜。
- [請求項4]           孔径分布の平均流量孔径が  $69\text{ nm}$  以上  $107\text{ nm}$  以下である請求  
項 1 または請求項 2 に記載の多孔質膜。
- [請求項5]           孔径分布の孔径比が  $17\%$  以上  $49\%$  以下である請求項 1 または請  
求項 2 に記載の多孔質膜。
- [請求項6]           請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜を 1 又は複  
数備える多孔質膜積層体。
- [請求項7]           ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする 1 又は複数の支持膜を  
さらに備え、前記支持膜が前記多孔質膜の片面又は両面に積層されて  
いる請求項 6 に記載の多孔質膜積層体。
- [請求項8]           ポリテトラフルオロエチレンの粉末と液状潤滑剤との混練物を成形  
する工程を備え、  
前記ポリテトラフルオロエチレンの一次粒子径における最大粒子径  
と最小粒子径との差が  $200\text{ nm}$  以下である多孔質膜の製造方法。
- [請求項9]           前記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の示差走査  
熱量分析で得られる 1 s t . R u n の融解曲線における  $300^{\circ}\text{C}$  以上  
 $360^{\circ}\text{C}$  以下の範囲の融解熱量が、 $60.0\text{ J/g}$  以上である請求項  
8 に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項10] 前記ポリテトラフルオロエチレンの昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の示差走査熱量分析で得られる 1 s t . R u n の融解曲線における  $300^{\circ}\text{C}$  以上  $360^{\circ}\text{C}$  以下の範囲を有する吸熱ピークのオンセット温度とエンドセット温度との差が  $20^{\circ}\text{C}$  以下である請求項 8 に記載の多孔質膜の製造方法。

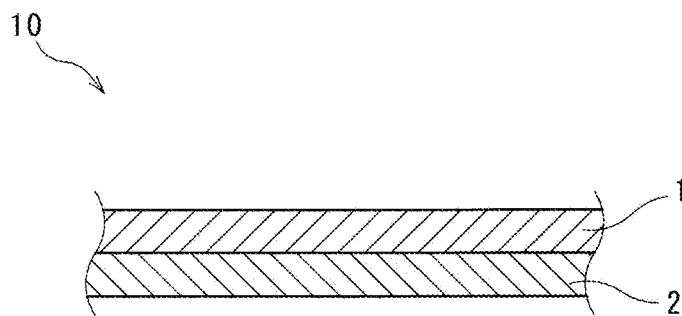
[図1]

FIG.1



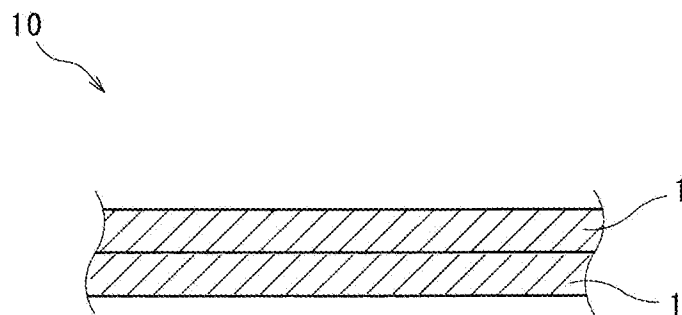
[図2]

FIG.2



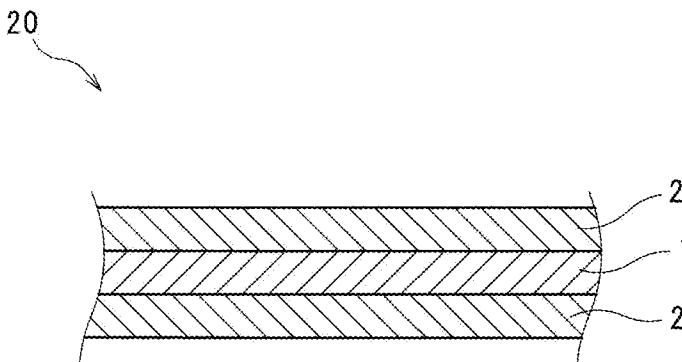
[図3]

FIG.3



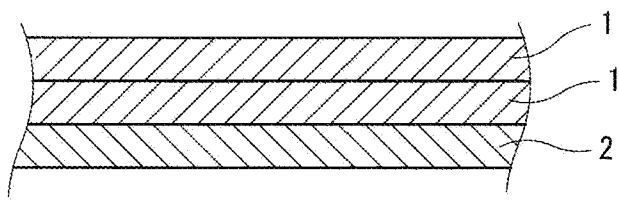
[図4]

FIG.4



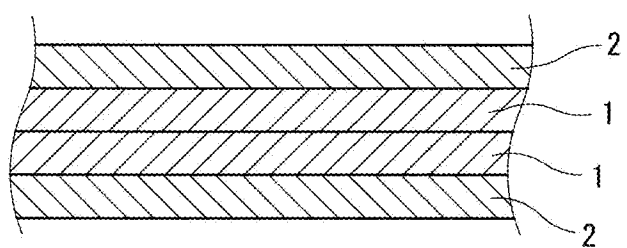
[図5]

FIG.5

20  
A cross-sectional diagram of a layered structure. It consists of two horizontal layers. The top layer is labeled '1' and the bottom layer is labeled '2'. Both layers are filled with diagonal hatching lines. The entire structure is indicated by a reference numeral '20' with a curved arrow pointing to it.

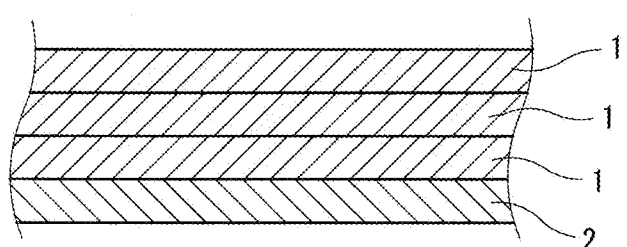
[図6]

FIG.6

20  
A cross-sectional diagram of a layered structure. It consists of three horizontal layers. The top and bottom layers are labeled '2' and are filled with diagonal hatching lines. The middle layer is labeled '1' and is also filled with diagonal hatching lines. The entire structure is indicated by a reference numeral '20' with a curved arrow pointing to it.

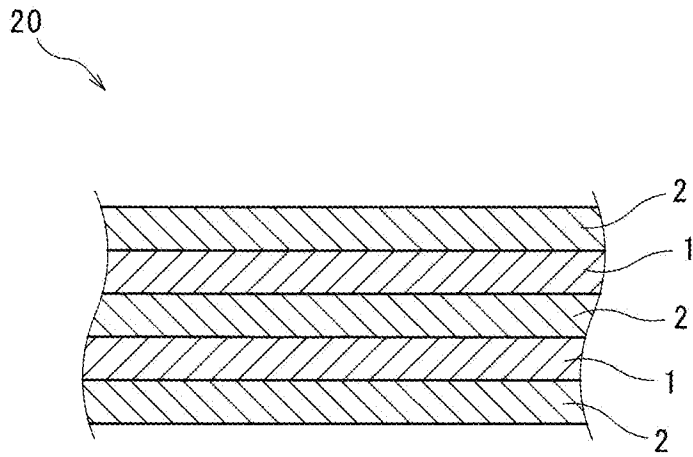
[図7]

FIG.7

20  
A cross-sectional diagram of a layered structure. It consists of four horizontal layers. The top and bottom layers are labeled '2' and are filled with diagonal hatching lines. The two middle layers are labeled '1' and are also filled with diagonal hatching lines. The entire structure is indicated by a reference numeral '20' with a curved arrow pointing to it.

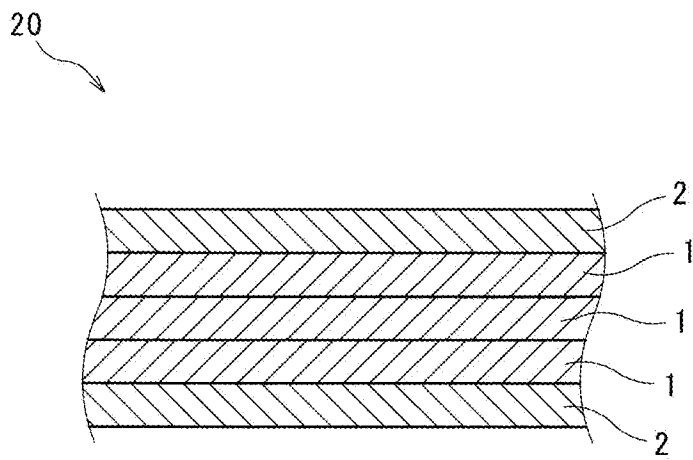
[図8]

FIG.8



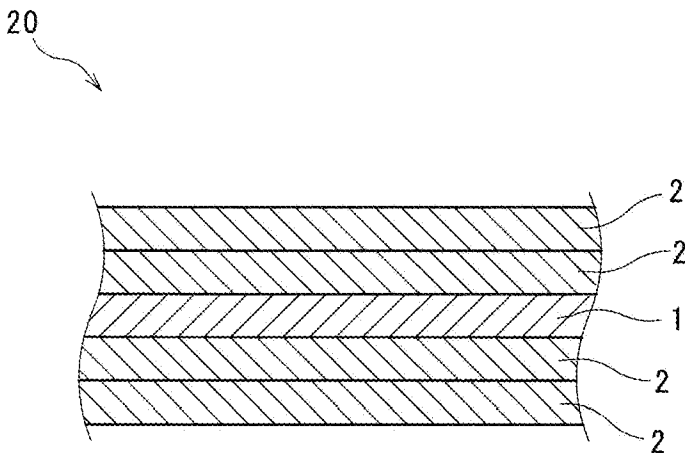
[図9]

FIG.9



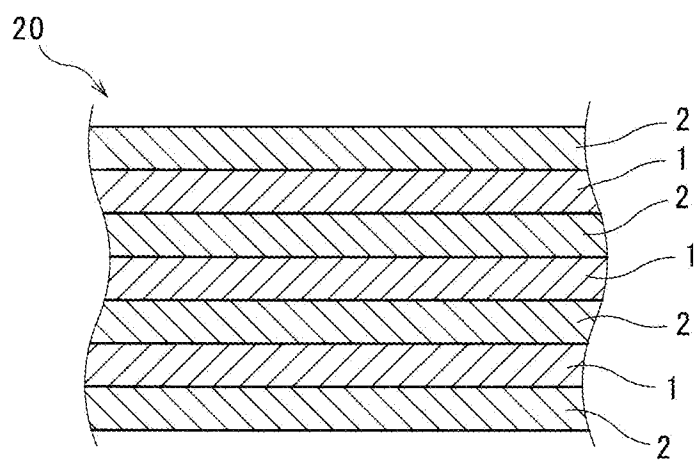
[図10]

FIG.10



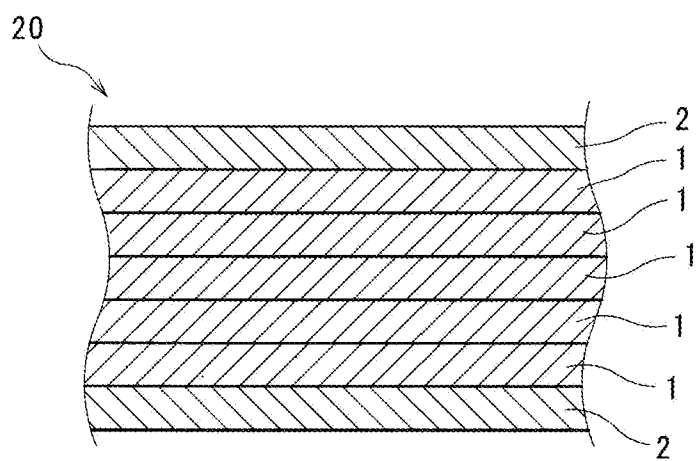
[図11]

FIG.11



[図12]

FIG.12



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039922

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C08J 9/00**(2006.01)i; **B32B 5/18**(2006.01)i; **B32B 7/027**(2019.01)i; **B32B 27/18**(2006.01)i; **B32B 27/30**(2006.01)i  
 FI: C08J9/00 A CEW; B32B27/30 D; B32B5/18 101; B32B7/027; B32B27/18 Z

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; B32B1/00-43/00; 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. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2021-178948 A (CHEMOURS MITSUI FLUOROPRODUCTS CO LTD) 18 November 2021 (2021-11-18)<br>claims 1, 5, paragraphs [0005], [0027], [0066]-[0068], [0072]-[0073], tables 1-2, examples 1-2, fig. 4 | 1-5, 8-10             |
| Y         |                                                                                                                                                                                                  | 6-7                   |
| Y         | JP 2015-226877 A (SUMITOMO ELEC FINE POLYMER INC) 17 December 2015 (2015-12-17)<br>claim 1, paragraphs [0002], [0020], [0025], [0030]                                                            | 6-7                   |
| A         | JP 3-174452 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD) 29 July 1991 (1991-07-29)<br>claims, p. 3, upper right column, line 9 to lower right column, line 12, examples, fig. 1(C)                              | 1-10                  |
| A         | JP 2015-128061 A (ASAHI KASEI E MATERIALS CORP) 09 July 2015 (2015-07-09)<br>claim 1, paragraphs [0047], examples                                                                                | 1-10                  |
| A         | JP 2012-144717 A (DAIKIN INDUSTRIES LTD) 02 August 2012 (2012-08-02)<br>claim 1, paragraphs [0002], [0087]                                                                                       | 1-10                  |

☒ 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

**23 December 2022**

Date of mailing of the international search report

**10 January 2023**

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**

International application No.

**PCT/JP2022/039922****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2017-193112 A (SUMITOMO ELEC FINE POLYMER INC) 26 October 2017<br>(2017-10-26)<br>claim 1, paragraph [0002], examples | 1-10                  |
| A         | JP 2015-009220 A (SUMITOMO ELEC FINE POLYMER INC) 19 January 2015<br>(2015-01-19)<br>paragraph [0021]                    | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/039922**

| Patent document<br>cited in search report |             |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date<br>(day/month/year)                  |
|-------------------------------------------|-------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------|----|-------------------------------------------------------|
| JP                                        | 2021-178948 | A | 18 November 2021                     | TW                      | 202200259    | A  |                                                       |
| JP                                        | 2015-226877 | A | 17 December 2015                     | US                      | 2017/0157568 | A1 | claim 1, paragraphs [0002],<br>[0026], [0032], [0038] |
| JP                                        | 3-174452    | A | 29 July 1991                         | US                      | 5234751      | A  | claims, examples, fig. 1(C)                           |
| JP                                        | 2015-128061 | A | 09 July 2015                         | US                      | 2017/0005354 | A1 | claim 1, paragraphs [0061]-<br>[0069], examples       |
| JP                                        | 2012-144717 | A | 02 August 2012                       | US                      | 2013/0267621 | A1 | claim 1, paragraphs [0001]-<br>[0002], [0089]         |
| JP                                        | 2017-193112 | A | 26 October 2017                      | (Family: none)          |              |    |                                                       |
| JP                                        | 2015-009220 | A | 19 January 2015                      | (Family: none)          |              |    |                                                       |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C08J 9/00(2006.01)i; B32B 5/18(2006.01)i; B32B 7/027(2019.01)i; B32B 27/18(2006.01)i;<br>B32B 27/30(2006.01)i<br>FI: C08J9/00 A CEW; B32B27/30 D; B32B5/18 101; B32B7/027; B32B27/18 Z                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                             |                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>C08J9/00-9/42; B32B1/00-43/00; B29C44/00-44/60; B29C67/20<br>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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2022年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2022年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2022年<br>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<br>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<br>請求項の番号                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2021-178948 A（三井・ケマーズ フロロプロダクツ株式会社）18.11.2021<br>（2021-11-18）<br>請求項1、5、[0005]、[0027]、[0066] - [0068]、<br>[0072] - [0073]、表1-2、実施例1-2、図4 | 1-5, 8-10                                                     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                             | 6-7                                                           |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2015-226877 A（住友電工ファインポリマー株式会社）17.12.2015（2015-12-17）<br>請求項1、[0002]、[0020]、[0025]、[0030]                                                | 6-7                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 3-174452 A（住友電気工業株式会社）29.07.1991（1991-07-29）<br>特許請求の範囲、第3頁右上欄第9行-右下欄第12行、実施例、第1図(C)                                                     | 1-10                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2015-128061 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）09.07.2015（2015-07-09）<br>請求項1、[0047]、実施例                                                                  | 1-10                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2012-144717 A（ダイキン工業株式会社）02.08.2012（2012-08-02）<br>請求項1、[0002]、[0087]                                                                    | 1-10                                                          |
| <input checked="" 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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                             |                                                               |
| 国際調査を完了した日<br>23.12.2022                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                             | 国際調査報告の発送日<br>10.01.2023                                      |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br>大村 博一 4F 4805<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3428 |

| C. 関連すると認められる文献 |                                                                                          |                |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A               | JP 2017-193112 A (住友電工ファインポリマー株式会社) 26.10.2017 (2017 - 10 - 26)<br>請求項 1、[ 0 0 0 2 ]、実施例 | 1-10           |
| A               | JP 2015-009220 A (住友電工ファインポリマー株式会社) 19.01.2015 (2015 - 01 - 19)<br>[ 0 0 2 1 ]           | 1-10           |

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/JP2022/039922

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献 |              |    | 公表日                                    |
|------|-------------|---|------------|-------------|--------------|----|----------------------------------------|
| JP   | 2021-178948 | A | 18.11.2021 | TW          | 202200259    | A  |                                        |
| JP   | 2015-226877 | A | 17.12.2015 | US          | 2017/0157568 | A1 | Claim1, [0002], [0026], [0032], [0038] |
| JP   | 3-174452    | A | 29.07.1991 | US          | 5234751      | A  | Claims, Examples, Fig1(C)              |
| JP   | 2015-128061 | A | 09.07.2015 | US          | 2017/0005354 | A1 | Claim1, [0061]-[0069], Examples        |
| JP   | 2012-144717 | A | 02.08.2012 | US          | 2013/0267621 | A1 | Claim1, [0001]-[0002], [0089]          |
| JP   | 2017-193112 | A | 26.10.2017 | (ファミリーなし)   |              |    |                                        |
| JP   | 2015-009220 | A | 19.01.2015 | (ファミリーなし)   |              |    |                                        |