

(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 2023/139869 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 69/00 (2006.01) *B01D 71/36* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *C08J 9/00* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/039923

(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 2022-007435 2022年1月20日(20.01.2022) 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 大阪府大阪府中央区北浜四丁目5番3号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 片山 寛一 (KATAYAMA, Hirokazu); 〒5410041 大阪府大阪府中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 福永 篤史 (FUKUNAGA, Atsushi); 〒5410041 大阪府大阪府中央区北浜四丁目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 住友電気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 住友電気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 住友電気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, 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).

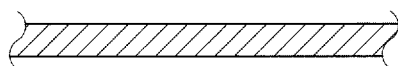
添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POROUS MEMBRANE AND POROUS MEMBRANE LAMINATE

(54) 発明の名称: 多孔質膜及び多孔質膜積層体

FIG.1



(57) Abstract: A porous membrane according to the present disclosure is composed mainly of polytetrafluoroethylene, wherein the mean flow pore size E is 75 nm or less, and the pore size difference G-E between the maximum pore size G and the mean flow pore size E is not more than 20 nm.

(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、平均流量孔径Eが75nm以下であり、最大孔径Gと前記平均流量孔径Eとの孔径差G-Eが20nm以下である。

WO 2023/139869 A1

明 細 書

発明の名称：多孔質膜及び多孔質膜積層体

技術分野

[0001] 本開示は、多孔質膜及び多孔質膜積層体に関する。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2022-007435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、ポリテトラフルオロエチレンの高い耐熱性、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、ポリテトラフルオロエチレン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。従来技術においては、濾過フィルタとして、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膜積層体が提案されている（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、平均流量孔径Eが 75nm 以下であり、最大孔径Gと上記平均流量孔径Eとの孔径差（ $G-E$ ）が 20nm 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、走査電子顕微鏡を用いて撮影した試験N o. 1の多孔質膜積層体における断面の画像である。

[図5]図5は、走査電子顕微鏡を用いて撮影した試験N o. 2の多孔質膜積層体における断面の画像である。

[図6]図6は、走査電子顕微鏡を用いて撮影した試験N o. 3の多孔質膜積層体における断面の画像である。

[図7]図7は、走査電子顕微鏡を用いて撮影した試験N o. 4の多孔質膜積層体における断面の画像である。

[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。

[図13]図13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14]図14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15]図15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16]図 1 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。

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]

上述のような分野では、さらなる技術革新や要求事項の高まりから、より高性能な精密濾過フィルタが要望されている。具体的には、半導体分野や液晶分野においては年々集積度が高まり、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の領域までフォトリソが微細化されている。そのため、このような微細粒子を確実に捕捉できる精密濾過フィルタが必要とされている。これらの精密濾過フィルタは主にクリーンルームの外気処理用フィルタ、薬液の濾過フィルタ等として使用され、その性能は製品の歩留まりにも影響する。また、食品医療関連分野においては、近年の安全意識の高まりから、微小異物に対する除去性が強く要望されている。

[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、微粒子の捕捉性能に優れる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、微粒子の捕捉性能に優れる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、平均流量孔径Eが 75nm 以下であり、最大孔径Gと前記平均流量孔径Eとの孔径差 $G-E$ が 20nm 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。）を主成分とし、ポリテトラフルオロエチレン同士の隙間が孔径となる。当該多孔質膜の平均流量孔径の上限が 75nm であることで、微粒子が上記繊維に衝突しやすくなるので、当該多孔質膜は微粒子の捕捉性能が優れる。また、当該多孔質膜の最大孔径Gと平均流量孔径Eとの差 $G-E$ （以下、孔径差ともいう。）が 20nm 以下であることで、孔径のばらつきが小さく、

濾過処理の精度が良好になる。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、例えば含有量が90質量%以上、好ましくは95質量%以上の成分をいう。

[0012] (2) 上記(1)において、当該多孔質膜は、前記最大孔径Gと前記平均流量孔径Eとの前記孔径差が15nm以下であることが好ましい。当該多孔質膜の最大孔径Gと平均流量孔径Eとの孔径差が15nm以下であることで、より孔径のばらつきを低減し、濾過処理の精度を向上できる。

[0013] (3) 上記(1)又は(2)において、当該多孔質膜は、前記平均流量孔径Eに対する前記最大孔径Gと前記平均流量孔径Eとの孔径差の割合 $\{(G-E)/E\} \times 100$ (以下、孔径比ともいう。) が35%以下であることが好ましい。当該多孔質膜の孔径比が35%以下であることで、より孔径のばらつきを低減し、濾過処理の精度を向上できる。

[0014] 「平均流量孔径」、「孔径差 $(G-E)$ 」及び「孔径比 $\{(G-E)/E\} \times 100$ 」は、後述するように、ASTM F316-03、JIS-K3832(1990)に準拠して、試薬として表面張力15.9mN/mのプロピレン、1, 1, 2, 3, 3, 3酸化ヘキサフッ酸を用い、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。

[0015] (4) 本開示の他の一態様に係る多孔質膜積層体は、上述の(1)から(3)に記載の当該多孔質膜を1又は複数備え、平均流量孔径Kが75nm以下であり、最大孔径Jと前記平均流量孔径Kとの孔径差 $J-K$ が20nm以下であることが好ましい。当該多孔質膜積層体は、当該多孔質膜を備えているので、微粒子の捕捉性能に優れ、精密濾過フィルタとして好適である。当該多孔質膜積層体の平均流量孔径の上限が75nmであることで、微粒子が上記繊維に衝突しやすくなるので、当該多孔質膜積層体は微粒子の捕捉性能が優れる。また、当該多孔質膜積層体の平均流量孔径Kが75nm以下であり、最大孔径Jと平均流量孔径Kとの孔径差 $J-K$ が20nm以下であることで、孔径のばらつきが小さく、濾過処理の精度が良好になる。

- [0016] (5) 上記(4)において、当該多孔質膜積層体は、前記平均流量孔径Kに対する前記最大孔径Jと前記平均流量孔径Kとの前記孔径差の割合 $\{(J - K) / K\} \times 100$ が35%以下であることが好ましい。当該多孔質膜積層体の孔径比が35%以下であることで、孔径のばらつきを低減し、当該多孔質膜積層体の濾過処理の精度をより向上できる。
- [0017] (6) 上記(4)又は(5)において、当該多孔質膜積層体がポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質の支持膜を1又は複数備え、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多孔質の支持膜を1又は複数備え、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。
- [0018] (7) 上記(6)において、前記支持膜の平均流量孔径が200nm以下であることが好ましい。上記支持膜の平均流量孔径が200nm以下であることで、当該多孔質膜積層体における微粒子の捕捉性能をより向上できる。
- [0019] (8) 上記(6)又は(7)において、当該多孔質膜積層体は、複数の前記多孔質膜と、複数の前記支持膜とを備え、前記多孔質膜及び前記支持膜が交互に積層され、かつ両端部に前記支持膜が積層されていることが好ましい。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、かつ両端部に上記支持膜が積層されていることで、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。
- [0020] (9) 上記(4)から(8)のいずれかにおいて、当該多孔質膜積層体の前記平均流量孔径Kが60nm以下であることが好ましい。当該多孔質膜積層体の平均流量孔径が60nm以下であることで、当該多孔質膜積層体における微粒子の捕捉性能をより向上できる。
- [0021] [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。

[0022] <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、この2軸延伸多孔質膜は、PTFE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。

[0023] 上記PTFE粉末としては、高分子量のものが好ましい。高分子量のPTFE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。

[0024] 上記PTFE粉末としては、高分子量のものが好ましい。高分子量のPTFE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。

[0025] 多孔質膜1を形成するPTFE粉末の数平均分子量の下限としては、1200万が好ましく、2000万がより好ましい。一方、多孔質膜1を形成するPTFE粉末の数平均分子量の上限としては、5000万が好ましく、4000万がより好ましい。多孔質膜1を形成するPTFE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PTFE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、PTFE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範囲とはならない場合もある。

[0026] 多孔質膜1の平均厚さの下限としては、2 μ mが好ましく、5 μ m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、 $50\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0027] 多孔質膜 1 の平均流量孔径 E の上限としては、 75 nm 以下であり、 70.0 nm 以下であることがより好ましい。多孔質膜 1 の平均流量孔径 E の上限が 75 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 の平均流量孔径の下限としては、 25.0 nm 以上であることが好ましく、 35.0 nm 以上であることがより好ましい。多孔質膜 1 の平均流量孔径 E 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 の平均流量孔径 E は、例えば原料となる PTFE の分子量、原料の示差走査熱量計 (DSC) による熱分析における 1st Run の融解曲線の 300°C 以上 360°C 以下の範囲に有するピークのオンセット温度とエンドセット温度との差、延伸倍率等の選択により調整することができる。多孔質膜 1 の平均流量孔径 E は、 25.0 nm 以上 75 nm 以下であることが好ましく、 35.0 nm 以上 70.0 nm 以下であることがより好ましい。

[0028] 多孔質膜 1 の最大孔径 G と平均流量孔径 E との孔径差 $G - E$ の上限としては、 20 nm 以下であり、 15 nm 以下であってもよい。多孔質膜 1 の孔径差が 20 nm 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。多孔質膜 1 の孔径比は、例えば原料となる PTFE の分子量、原料の示差走査熱量計 (DSC) による熱分析における 1st Run の融解曲線の 300°C 以上 360°C 以下の範囲に有するピークのオンセット温度とエンドセット温度との差、延伸速度等の選択により調整するこ

とができる。

[0029] 多孔質膜 1 の平均流量孔径 E に対する最大孔径 G と平均流量孔径 E との差の割合 $\{(G - E) / E\} \times 100$ (孔径比) の上限としては、35%以下であってもよく、20%以下であってもよい。多孔質膜 1 の孔径比が35%以下であることで、より孔径のばらつきを低減し、濾過処理の精度を向上できる。該孔径比の下限としては、10%以上、15%以上とすることができる。該孔径比としては、10%以上35%以下、10%以上20%以下とすることができる。多孔質膜 1 の孔径比は、例えば原料となる PTFE の分子量、原料の示差走査熱量計 (DSC) による熱分析における 1st. Run の融解曲線の 300℃以上360℃以下の範囲に有するピークのオンセット温度とエンドセット温度との差、延伸速度等の選択により調整することができる。

[0030] 多孔質膜 1 のガーレー秒の上限としては、100秒が好ましく、80秒がより好ましい。ガーレー秒が上記上限を超えると、多孔質膜 1 の濾過効率が低下するおそれがある。一方、ガーレー秒の下限としては、1秒が好ましく、3秒がより好ましい。ガーレー秒が上記下限未満の場合、多孔質膜 1 の孔径が大きくなり過ぎて微粒子の捕捉性能が低下するおそれがある。「ガーレー秒」とは、JIS-P8117 (2009) に準拠して測定され、100 cm³ の空気が 1.22 kPa の平均圧力差で 6.42 cm² の試料を通過する時間を意味する。

[0031] 多孔質膜 1 の気孔率の上限としては、90%が好ましく、85%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%が好ましく、50%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。なお、「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。

[0032] 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。

[0033] [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。

[0034] (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成形してシート状の成形体を作製する。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 モールドイングパウダーを挙げることができる。

[0035] 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。

[0036] 上記液状潤滑剤の P T F E 粉末 1 0 0 質量部に対する混合量の下限としては、1 0 質量部が好ましく、1 6 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、4 0 質量部が好ましく、2 5 質量部がより好ましい。液状潤滑剤の混合量が上記下限未満の場合、押出が困難になるおそれがある。一方、液状潤滑剤の混合量が上記上限を超える場合、後述する圧縮成形が困難になるおそれがある。

[0037] 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、P T F E 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。

[0038] 本工程では、まず上記P T F E 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P T F E シートを得る。

[0039] 当該多孔質膜においては、液状潤滑剤の浸透性に優れ、製造時の押出圧力が低減される。

[0040] このP T F E 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P T F E 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。

[0041] （延伸する工程）

本工程では、成形体である上記P T F E 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P T F E シートを延伸することで、2軸延伸多孔質膜を得る。

[0042] P T F E 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。延伸時の温度が上記下限未満の場合、孔径が大きくなり過ぎるおそれがある。一方、延伸時の温度が上記上限を超える場合、孔径が小さくなり過ぎるおそれがある。

[0043] 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軸延伸多孔質膜の主縮を防止し、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。

[0044] 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。

[0045] 当該多孔質膜によれば、微粒子の捕捉性能に優れるので、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。

[0046] <多孔質膜積層体>

当該多孔質膜積層体は、上述の当該多孔質膜を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、微粒子の捕捉性能に優れ、精密濾過フィルタとして好適である。

[0047] 当該多孔質膜積層体の平均流量孔径Kの上限としては、75nm以下であることが好ましく、60nm以下であることがより好ましく、55nm以下であることがさらに好ましい。当該多孔質膜積層体の平均流量孔径Kの上限が75nm以下であることで、当該多孔質膜積層体における微粒子の捕捉性能をより向上できる。一方、当該多孔質膜積層体の平均流量孔径Kの下限としては、25nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましい。当該多孔質膜積層体の平均流量孔径Kが上記下限未満の場合、当該多孔質膜積層体の圧力損失が増大するおそれがある。当該多孔質膜積層

体の平均流量孔径Kは、25 nm以上75 nm以下であることが好ましく、25 nm以上60 nm以下であることがより好ましく、30 nm以上55 nm以下であることがさらに好ましい。

[0048] 当該多孔質膜積層体における最大孔径Jと平均流量孔径Kとの孔径差J-Kの上限としては、20 nm以下であることが好ましく、18 nm以下であることがより好ましい。当該多孔質膜積層体の最大孔径Jと平均流量孔径Kとの差J-Kが20 nm以下であることで、当該多孔質膜積層体の微粒子の捕捉性能をより向上できる。該孔径差J-Kの下限としては、17 nm以上、15 nm以上とすることができる。該孔径差J-Kは、17 nm以上20 nm以下、15 nm以上18 nm以下とすることができる。

[0049] 当該多孔質膜積層体における上記平均流量孔径Kに対する上記最大孔径Jと平均流量孔径Kとの差の割合 $\{(J-K)/K\} \times 100$ (孔径比)の上限としては、35%以下であることが好ましく、33%以下であることがより好ましい。当該多孔質膜積層体の孔径比が35%以下であることで、孔径のばらつきを低減し、当該多孔質膜積層体の濾過処理の精度をより向上できる。該孔径比の下限としては、20%以上、23%以上とすることができる。該孔径比は、20%以上35%以下、23%以上33%以下とすることができる。

[0050] 当該多孔質膜積層体のガーレー秒の上限としては、75秒が好ましく、70秒がより好ましく、65秒がさらに好ましい。一方、当該多孔質膜積層体のガーレー秒の下限としては、(1)秒が好ましい。多孔質膜積層体のガーレー秒が75秒を超える場合、当該多孔質膜積層体の濾過コストが十分に低減できないおそれがある。一方、当該多孔質膜積層体のガーレー秒が上記下限未満の場合、当該多孔質膜積層体の孔径が大きくなり過ぎて微粒子の捕捉性能が低下するおそれがある。

[0051] 当該多孔質膜積層体は、1又は複数の多孔質の支持膜を備え、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が好ましい。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。上記支持膜は、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。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。

[0052] 当該支持膜の平均流量孔径の上限としては、200 nm以下であることが好ましく、180 nm以下であることがより好ましい。上記支持膜の平均流量孔径が3000 nm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。一方、当該支持膜の平均流量孔径の下限としては、80 nm以上であることが好ましく、100 nm以上であることがより好ましい。当該支持膜の平均流量孔径が上記下限未満の場合、当該多孔質膜積層体の圧力損失が増大するおそれがある。当該支持膜の平均流量孔径は、80 nm以上200 nm以下であることが好ましく、100 nm以上180 nm以下であることがより好ましい。

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

[0054] 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ができる。

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

[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、上記支持膜が両端部に積層されていることが好ましい。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、上記支持膜が両端部に積層されていることで、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 3 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 3 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。なお、「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」とは、「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」と言い換えることができる。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。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。

[0058] 例えば、図 8 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 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、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 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、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

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 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、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 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、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 13 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。

[0064] また、例えば図 14 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。

[0065] また、例えば図 15 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、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。

[0066] また、例えば図16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。

[0067] [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。

[0068] (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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] (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PVAが好ましい。

[0073] 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（IPA）に0.25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PVA水溶液に5分以上10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（25℃）以上80℃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 Mradのものをを用いることができる。

[0074] 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、微粒子の捕捉性能に優れる。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。

[0075] [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。

[0076] [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、
平均流量孔径Eが75nm以下であり、
最大孔径Gと前記平均流量孔径Eとの孔径差G-Eが20nm以下である
多孔質膜。

[0077] [付記2]

前記最大孔径Gと前記平均流量孔径Eとの前記孔径差が15nm以下である付記1に記載の多孔質膜。

[0078] [付記 3]

前記平均流量孔径 E に対する前記最大孔径 G と前記平均流量孔径 E との孔径差の割合 $\{(G - E) / E\} \times 100$ が 35 % 以下である付記 1 又は付記 2 に記載の多孔質膜。

[0079] [付記 4]

付記 1 から付記 3 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜を 1 又は複数備え、
平均流量孔径 K が 75 nm 以下であり、
最大孔径 J と前記平均流量孔径 K との孔径差 $J - K$ が 20 nm 以下である
多孔質膜積層体。

[0080] [付記 5]

前記平均流量孔径 K に対する前記最大孔径 J と前記平均流量孔径 K との前記孔径差の割合 $\{(J - K) / K\} \times 100$ が 35 % 以下である付記 4 に記載の多孔質膜積層体。

[0081] [付記 6]

ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質の支持膜を 1 又は複数備え、
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 4 又は付記 5 に記載の多孔質膜積層体。

[0082] [付記 7]

前記支持膜の平均流量孔径が 200 nm 以下である付記 6 に記載の多孔質膜積層体。

[0083] [付記 8]

複数の前記多孔質膜と、複数の前記支持膜とを備え、
前記多孔質膜及び前記支持膜が交互に積層され、かつ両端部に前記支持膜が積層されている付記 6 又は付記 7 に記載の多孔質膜積層体。

[0084] [付記 9]

前記平均流量孔径 K が 60 nm 以下である付記 4 から付記 8 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜積層体。

[0085] [付記 1 0]

付記 1 から付記 3 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 3 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。

[0086] [付記 1 1]

付記 1 から付記 3 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。

[0087] [付記 1 2]

付記 1 から付記 3 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 3 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。

[0088] [付記 1 3]

付記 1 から付記 3 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 3 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。

[0089] [付記 1 4]

付記 1 から付記 3 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 3 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 3 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。

[0090] [付記 1 5]

付記 1 から付記 3 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 3 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。

[0091] [付記 1 6]

付記 1 から付記 3 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 3 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 3 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。

[0092] [付記 1 7]

付記 1 から付記 3 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。

[0093] [付記18]

付記1から付記3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3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3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。

[0094] [付記19]

付記1から付記3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3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3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3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3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

[0095] 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。

[0096] <多孔質膜積層体>

[試験N o. 1 及び試験N o. 2]

(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。

[0097] 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」、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7 μmの試験

N o. 1 及び試験 N o. 2 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 N o. 1 及び試験 N o. 2 の多孔質膜を得た。

[0098] 次に、原料粉末として、PTFE ファインパウダー（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。次に、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 F P-25」）23 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 3.5 倍延伸した。続いて縦延伸後のフィルム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 0.25～1 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 8 μm、最大孔径 235 nm、平均流量孔径 194 nm、孔径比 21.1%、ガーレー秒 13 秒の支持膜を得た。

[0099] 次に、図 3 に示す 2 層の支持膜と、この 1 対の支持膜間に配設される 2 層の多孔質膜と、この 1 対の多孔質膜間に積層される 1 層の支持膜とを備える 5 層構造を有する試験 N o. 1 及び試験 N o. 2 の多孔質膜積層体を作製した。試験 N o. 1 及び試験 N o. 2 の多孔質膜を上記支持膜に積層する工程では、試験 N o. 1 及び試験 N o. 2 試験の多孔質膜と支持膜をそれぞれ積層し、370℃で 100 秒加熱し、各層の境界を熱融着して一体化した。試験 N o. 1 の多孔質膜積層体の平均厚さは 34 μm であった。試験 N o. 2 の多孔質膜積層体の平均厚さは 36 μm であった。

[0100] [試験 N o. 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 P T F E ファインパウダー B (第 2 融解熱量 17.0 J/g、分子量約 2300 万) を用い、P T F E 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、N o. 1 の多孔質膜積層体と同様の工程により、平均厚さ 45 μ m の試験 N o. 3 の多孔質膜積層体を得た。

[0101] [試験 N o. 4]

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 P T F E ファインパウダー C (第 2 融解熱量 16.8 J/g、分子量約 2200 万) を用い、P T F E 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、N o. 1 の多孔質膜積層体と同様の工程により、平均厚さ 31 μ m の試験 N o. 4 の多孔質膜積層体を得た。

[0102] <評価>

[原料の示差走査熱量計による熱分析]

示差走査熱量分析は、示差走査熱量計を用い、以下に示す方法により測定した。試料を、室温から 380℃まで 10℃/分の速度で加熱し (パターン 1 (1 s t. R u n))、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 (2 n d. R u n))。パターン 1 の融解曲線の 300℃以上 360℃以下の範囲に有する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 融解熱量とした。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 融解熱量とした。

[0103] [孔径差及び孔径比]

試験N o. 1～試験N o. 4の多孔質膜及び多孔質膜積層体の孔径比は、以下の手順で算出した。初めに、試験N o. 1～試験N o. 4の多孔質膜及び多孔質膜積層体について、ASTM F316-03、JIS-K3832（1990）に準拠して、試薬として表面張力15.9mN/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、下記式から孔径差及び孔径比を算出した。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いことを意味する。

多孔質膜の孔径差[nm] = 最大孔径G - 平均流量孔径E

多孔質膜積層体の孔径差[nm] = 最大孔径J - 平均流量孔径K

多孔質膜の孔径比[%] = $\{(G - E) / E\} \times 100$

多孔質膜積層体の孔径比[%] = $\{(J - K) / K\} \times 100$

[0104] [ガーレー秒]

試験N o. 1～試験N o. 4の多孔質膜及び多孔質膜積層体のガーレー秒[秒]は、上記方法にて測定した。

[0105] [ポリスチレン粒子捕捉率]

試験N o. 1～試験N o. 4の多孔質膜積層体のポリスチレン粒子捕捉率[%]は、濃度12ppbのThermo Fisher Scientific製ポリスチレン粒子G40（呼び径0.04μm）を含有する0.1%オクトキシノール（ダウ・ケミカル社製「Triton X-100」）の水溶液を通過させ、500ml通過後の濾液を収集することによって測定した。そして、分光蛍光光度計（島津製作所社製「分光蛍光光度計RF-6000」）により測定したポリスチレン粒子の濾液の蛍光光度から、濾液中のポリスチレン粒子の濃度を計算した。次に、粒子保持率を下記式から計算した。

粒子保持率[%] = $\{([供給液中のポリスチレン粒子の濃度] - [濾液$

中のポリスチレン粒子の濃度]) / [供給液中のポリスチレン粒子の濃度]
} × 100

[0106] 試験N o. 1～試験N o. 4の多孔質膜及び多孔質膜積層体の平均流量孔径、孔径比、ガーレー秒、並びに多孔質膜積層体のポリスチレン粒子捕捉率の評価結果を表1に示す。また、図4に走査電子顕微鏡を用いて撮影した試験N o. 1の多孔質膜の表面画像を示し、図5に走査電子顕微鏡を用いて撮影した試験N o. 2の多孔質膜の表面画像を示し、図6に走査電子顕微鏡を用いて撮影した試験N o. 3の多孔質膜の表面画像を示す。図7に走査電子顕微鏡を用いて撮影した試験N o. 4の多孔質膜の表面画像を示す。

[0107]

[表1]

Table 1

試験 No.	原料のPTFE粉末				多孔質膜				支持膜	多孔質膜積層体 (多孔質膜2層及び支持膜3層)																
	原料種	比重	原料の熱分析(DSC)				孔径分布				孔径分布				平均厚さ	ガーレー秒	平均厚さ	ガーレー秒	ポリスチレン粒子捕捉率							
			1st Run (300-360℃)	2nd Run (300-360℃)	ピーク	第1融解熱量	オエンドセットとの差	第2融解熱量	最大孔径	平均流量孔径	孔径差	孔径比	平均厚さ	ガーレー秒												
[℃]	[J/g]	[℃]	[J/g]	[nm]	[nm]	[nm]	[%]	[μm]	[秒]	[nm]	[nm]	[nm]	[%]	[μm]	[nm]	[nm]	[%]	[μm]	[秒]	[nm]	[nm]	[(J-K)/K] × 100	[μm]	[秒]	[%]	
1	PTFE ファイン パウダー A	2.14	10.1	63.3	13.0	15.8	85.9	69.0	17.0	24.6	7	10	8	70.9	54.2	16.7	30.8	34	61				34	34	61	34
2	PTFE ファイン パウダー A	2.14	10.1	63.3	13.0	15.8	82.7	68.2	14.5	21.3	7	13	8	70.2	53.0	17.2	32.5	39	89				36	39	89	36
3	PTFE ファイン パウダー B	2.16	8.5	65.7	8.3	17.0	125.1	106.2	18.9	17.7	5	20	8	95.5	76.1	19.4	25.5	31	38				19	31	38	19
4	PTFE ファイン パウダー C	2.14	20.3	56.9	9.3	16.8	111.3	75.1	36.2	48.2	7	8	8	80.5	56.1	24.4	43.5	45	55				29	45	55	29

[0108] 表1に示すように、平均流量孔径Eが75nm以下であり、最大孔径Gと平均流量孔径Eとの差（孔径差G-E）が20nm以下である多孔質膜を備える試験No. 1及び試験No. 2の多孔質膜積層体は、平均流量孔径Eが

75 nmを超える多孔質膜を備える試験N o. 3の多孔質膜積層体、及び孔径差G－Eが20 nmを超える多孔質膜を備える試験N o. 4の多孔質膜積層体に比べてポリスチレン粒子捕捉率が優れていた。また、図4～図6に示すように、試験N o. 1及び試験N o. 2の多孔質膜は、試験N o. 3及び試験N o. 4の多孔質膜と比較すると、断面視における繊維同士の隙間が小さく、隙間の大きさのばらつきが小さい。これは、試験N o. 1及び試験N o. 2の多孔質膜の孔径差G－Eが試験N o. 3及び試験N o. 4の多孔質膜よりも狭いことによると考えられる。

[0109] 以上の結果から、当該多孔質膜を備える当該多孔質膜積層体は、微粒子の捕捉性能に優れることが示された。従って、当該多孔質膜積層体は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

[0110] 1 多孔質膜、2 支持膜、10、20 多孔質膜積層体。

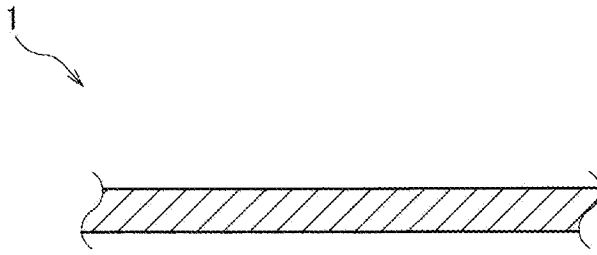
請求の範囲

- [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、
平均流量孔径 E が 75 nm 以下であり、
最大孔径 G と前記平均流量孔径 E との孔径差 $G - E$ が 20 nm 以下
である多孔質膜。
- [請求項2] 前記最大孔径 G と前記平均流量孔径 E との前記孔径差が 15 nm 以下
である請求項 1 に記載の多孔質膜。
- [請求項3] 前記平均流量孔径 E に対する前記最大孔径 G と前記平均流量孔径 E
との孔径差の割合 $\{(G - E) / E\} \times 100$ が 35% 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] 請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜を 1 又は複
数備え、
平均流量孔径 K が 75 nm 以下であり、
最大孔径 J と前記平均流量孔径 K との孔径差 $J - K$ が 20 nm 以下
である多孔質膜積層体。
- [請求項5] 前記平均流量孔径 K に対する前記最大孔径 J と前記平均流量孔径 K
との前記孔径差の割合 $\{(J - K) / K\} \times 100$ が 35% 以下であ
る請求項 4 に記載の多孔質膜積層体。
- [請求項6] ポリテトラフルオロエチレンを主成分とする多孔質の支持膜を 1 又
は複数備え、
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
4 又は請求項 5 に記載の多孔質膜積層体。
- [請求項7] 前記支持膜の平均流量孔径が 200 nm 以下である請求項 6 に記載
の多孔質膜積層体。
- [請求項8] 複数の前記多孔質膜と、複数の前記支持膜とを備え、
前記多孔質膜及び前記支持膜が交互に積層され、かつ両端部に前記
支持膜が積層されている請求項 6 又は請求項 7 に記載の多孔質膜積層
体。

[請求項9] 前記平均流量孔径 K が 60 nm 以下である請求項 4 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜積層体。

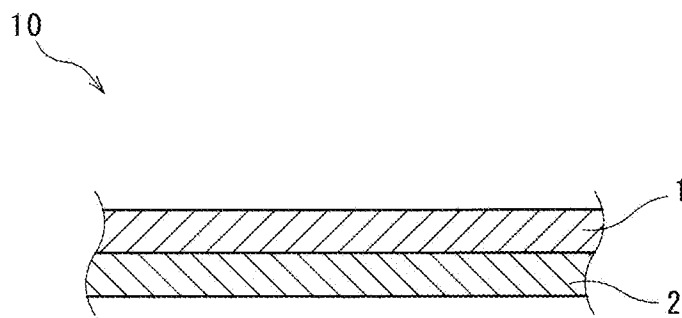
[図1]

FIG.1



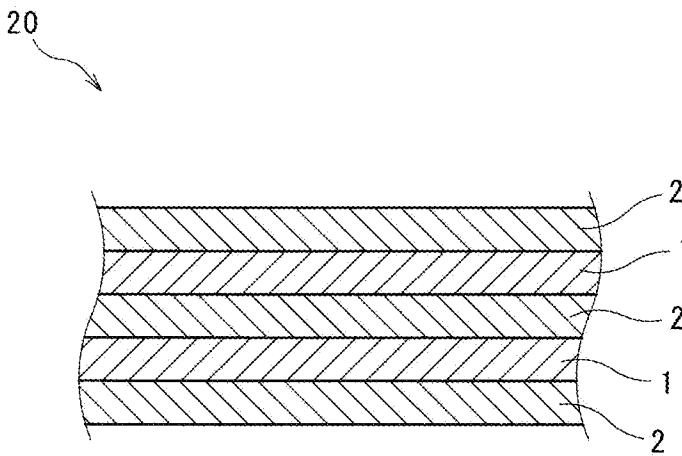
[図2]

FIG.2



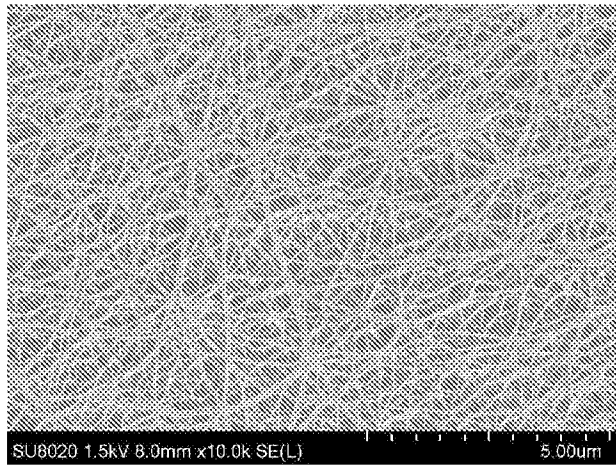
[図3]

FIG.3



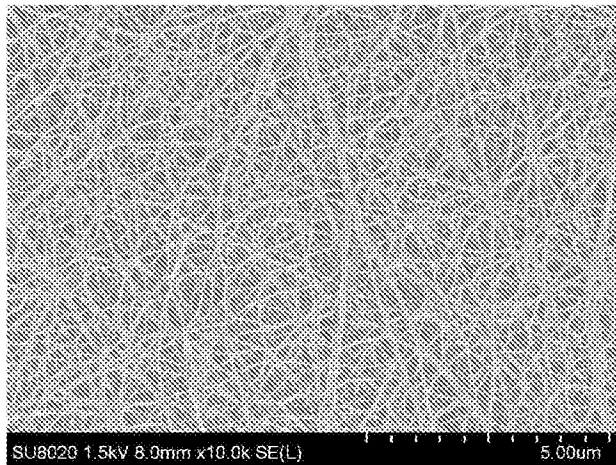
[図4]

FIG.4



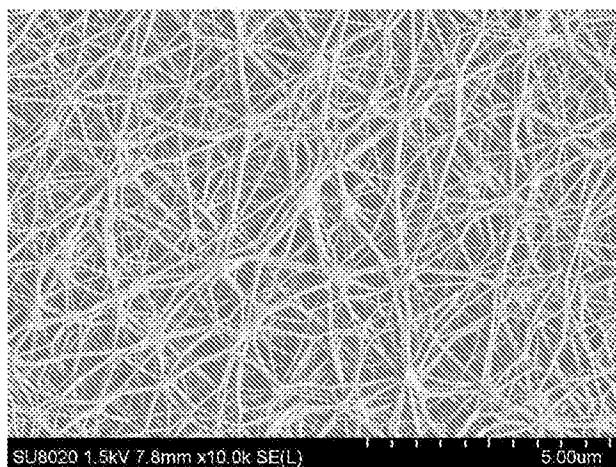
[図5]

FIG.5



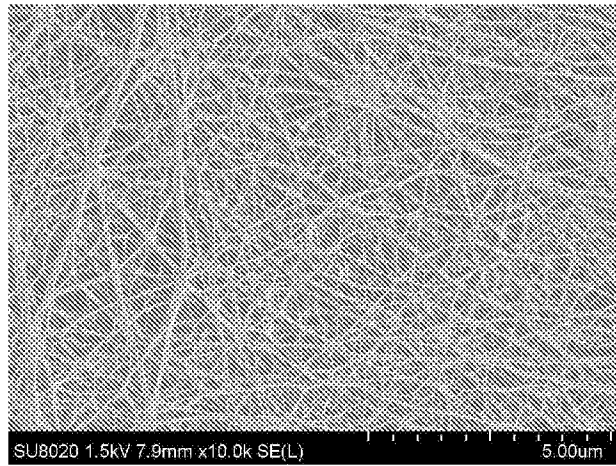
[図6]

FIG.6



[図7]

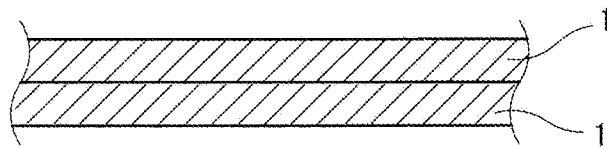
FIG.7



[図8]

FIG.8

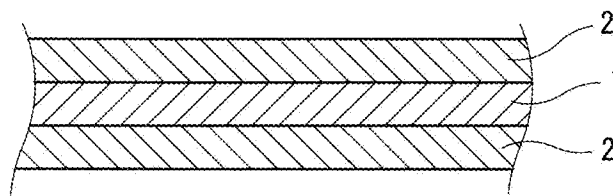
10



[図9]

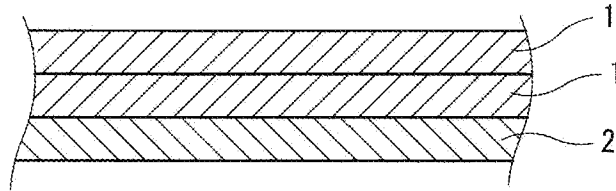
FIG.9

20



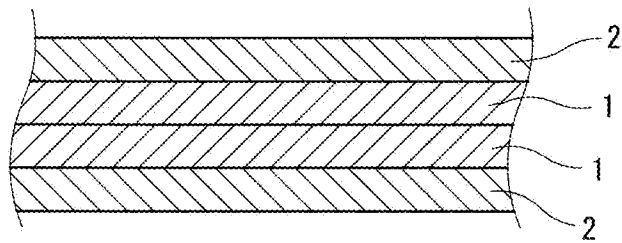
[図10]

FIG.10

20


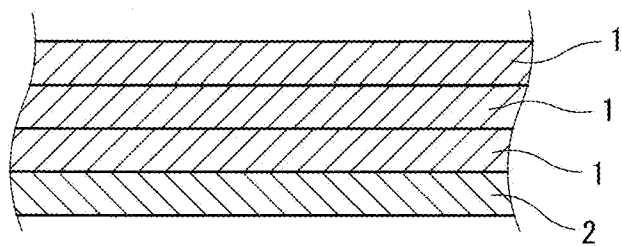
[図11]

FIG.11

20


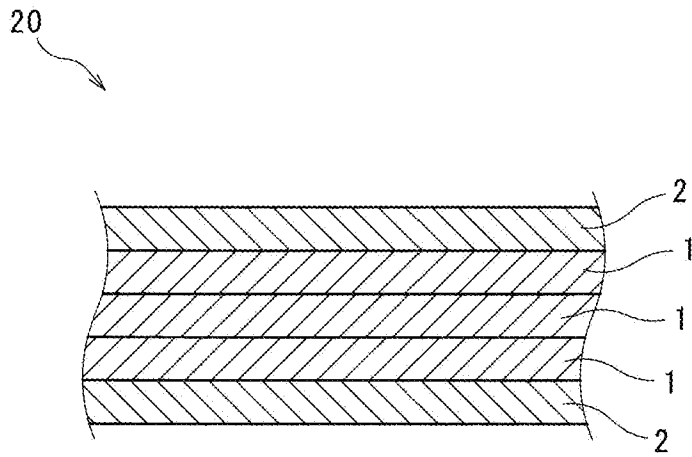
[図12]

FIG.12

20


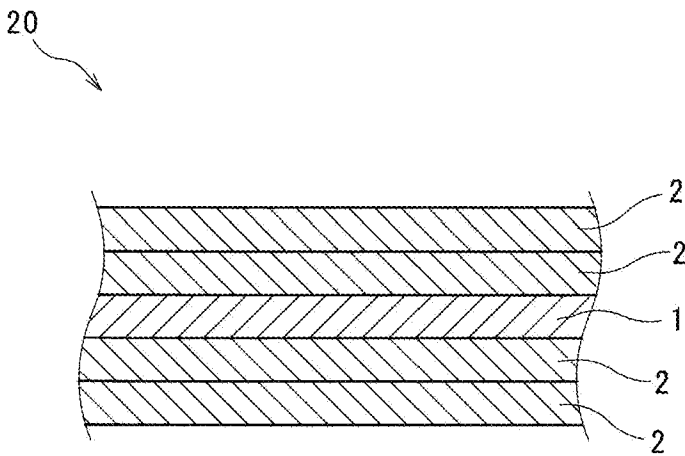
[図13]

FIG.13



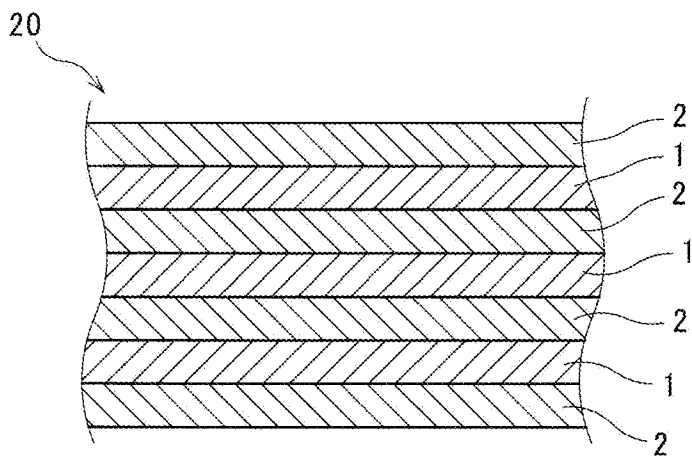
[図14]

FIG.14



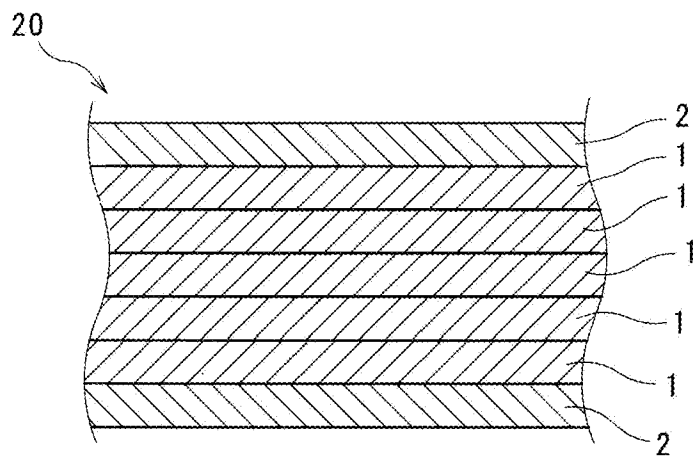
[図15]

FIG.15



[図16]

FIG.16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 69/00(2006.01)i; **B01D 69/10**(2006.01)i; **B01D 69/12**(2006.01)i; **B01D 71/36**(2006.01)i; **C08J 9/00**(2006.01)i
FI: B01D71/36; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; C08J9/00 A CEW

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)

B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/36; C08J9/00

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 2013-237808 A (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER INC.) 28 November 2013 (2013-11-28)	1-3
Y	claims, paragraphs [0018], [0040], examples, comparative examples 1, 3	1-9
X	WO 2013/153989 A1 (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER INC.) 17 October 2013 (2013-10-17)	1-3
Y	claims, paragraph [0036], examples	1-9
Y	JP 2012-45524 A (FUJIFILM CORP.) 08 March 2012 (2012-03-08)	1-9
	claims, paragraphs [0018], [0019], [0025]-[0027], examples	
Y	JP 2010-94579 A (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER INC.) 30 April 2010 (2010-04-30)	1-9
	claims, examples	

☐ 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

20 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/039923

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-237808	A	28 November 2013	(Family: none)	
WO	2013/153989	A1	17 October 2013	US 2015/0079392 A1 claims, paragraph [0042], examples EP 2837653 A1 CN 104220500 A	
JP	2012-45524	A	08 March 2012	(Family: none)	
JP	2010-94579	A	30 April 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/36(2006.01)i; C08J 9/00(2006.01)i FI: B01D71/36; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; C08J9/00 A CEW		
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）） B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/36; C08J9/00 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-237808 A（住友電工ファインポリマー株式会社）28.11.2013（2013-11-28） 特許請求の範囲、[0018]、[0040]、実施例1,3	1-3
Y		1-9
X	WO 2013/153989 A1（住友電工ファインポリマー株式会社）17.10.2013（2013-10-17） 特許請求の範囲、[0036]、実施例	1-3
Y		1-9
Y	JP 2012-45524 A（富士フイルム株式会社）08.03.2012（2012-03-08） 特許請求の範囲、[0018]-[0019]、[0025]-[0027]、実施例	1-9
Y	JP 2010-94579 A（住友電工ファインポリマー株式会社）30.04.2010（2010-04-30） 特許請求の範囲、実施例	1-9
☐ 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 20.12.2022		国際調査報告の発送日 10.01.2023
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） 山崎 直也 4D 3234 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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/JP2022/039923

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-237808	A	28.11.2013	(ファミリーなし)	
WO	2013/153989	A1	17.10.2013	US 2015/0079392 A1	
				特許請求の範囲、[0042]、 実施例	
				EP 2837653 A1	
				CN 104220500 A	
JP	2012-45524	A	08.03.2012	(ファミリーなし)	
JP	2010-94579	A	30.04.2010	(ファミリーなし)	