



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104540887 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201380041005. 2 *B01D 71/36*(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 03 *B29C 55/14*(2006. 01)

(30) 优先权数据 *D06P 3/00*(2006. 01)

2012-171794 2012. 08. 02 JP *B29K 27/18*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *B29K 105/04*(2006. 01)

2015. 02. 02 *B29L 7/00*(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/003494 2013. 06. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/020812 JA 2014. 02. 06

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 森将明 堀江百合

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

(51) Int. Cl.

COBJ 9/00(2006. 01)

B01D 39/16(2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

聚四氟乙烯黑色多孔膜、其制造方法、使用该多孔膜的透气膜和透气构件

(57) 摘要

本发明提供一种聚四氟乙烯黑色多孔膜，其染色成黑色，根据 JISL1015(亨特法)测定的主面的白度为 18.0 ~ 23.0%，在 350℃下加热 1 分钟后，所述主面的白度为 18.0 ~ 25.0%。该 PTFE 黑色多孔膜适合作为在阻隔水和 / 或粉尘的同时使气体透过的透气膜，具体而言，例如防水透声膜、防水透气膜、防尘透气膜。



1. 一种聚四氟乙烯黑色多孔膜,其染色成黑色,
根据 JIS L1015(亨特法)测定的主面的白度为 18.0 ~ 23.0%,
在 350°C 下加热 1 分钟后,所述主面的白度为 18.0 ~ 25.0%。
2. 如权利要求 1 所述的聚四氟乙烯黑色多孔膜,其中,通过在甲醇、乙醇、异丙醇和甲基乙基酮的至少任意一种中浸渍 1 分钟而清洗后,所述主面的白度为 18.0 ~ 25.0%。
3. 一种聚四氟乙烯黑色多孔膜的制造方法,其为制造权利要求 1 所述的聚四氟乙烯黑色多孔膜的方法,包括如下工序:
由包含聚四氟乙烯的混合物形成片状成形体的成形工序;
将所述片状成形体沿第 1 方向拉伸而形成多孔膜的第 1 拉伸工序;
将沿所述第 1 方向拉伸后的所述片状成形体染色成黑色的染色工序;以及
沿不同于所述第 1 方向的第 2 方向拉伸而形成黑色多孔膜的第 2 拉伸工序。
4. 如权利要求 3 所述的聚四氟乙烯黑色多孔膜的制造方法,其还包括:在所述第 2 拉伸工序后进行的、对所述聚四氟乙烯黑色多孔膜进行拒液处理的拒液工序。
5. 一种透气膜,其为在阻隔水和 / 或粉尘的同时使气体透过的透气膜,其中,
具有权利要求 1 所述的聚四氟乙烯黑色多孔膜与透气性支撑材料的层叠结构,
在至少一个主面上露出所述聚四氟乙烯黑色多孔膜。
6. 一种透气构件,其具备:
权利要求 1 所述的聚四氟乙烯黑色多孔膜或权利要求 5 所述的透气膜、以及
支撑所述聚四氟乙烯黑色多孔膜或所述透气膜的支撑构件。

聚四氟乙烯黑色多孔膜、其制造方法、使用该多孔膜的透气膜和透气构件

技术领域

[0001] 本发明涉及黑色的聚四氟乙烯多孔膜（聚四氟乙烯黑色多孔膜），其与以往相比，可以抑制由热和 / 或光造成的褪色。本发明还涉及使用该多孔膜的透气膜和透气构件。

背景技术

[0002] 近年来，手机、笔记本电脑、电子记事本、数码相机、游戏设备等电子设备通常具备声音功能。这些设备期望形成防水结构，但是在具备声音功能的电子设备的壳体上，通常在对应于扬声器、麦克风、蜂鸣器等声发射部和声接收部的位置上设置有开口，并且需要通过该开口传递声音，因此难以在确保声音功能的同时形成防水结构。迄今为止，通过用防水透声膜封住设置在壳体上的开口，从而实现兼顾该开口的透声性与防水性。防水透声膜是包含不容易阻碍声音透过的材料的薄膜，并且通过将该膜配置到开口处，可以在获得良好的透声性的同时抑制水侵入至壳体内部。对于防水透声膜而言，在阻隔水的同时使气体透过的透气膜是适合的。更具体而言，优选为具有聚四氟乙烯（PTFE）多孔膜的透气膜（参见专利文献 1）。

[0003] 顺便说一下，PTFE 多孔膜本来的颜色为白色。防水透声膜通常配置在壳体内部以封住开口，但是白色的膜容易惹人注目。如果膜惹人注目，则会成为电子设备的设计上的障碍，并且由于刺激使用者的好奇心，容易产生由文具等的刺穿导致的膜的损伤。因此，要求在配置在壳体上时不惹人注目的、黑色的 PTFE 多孔膜（PTFE 黑色多孔膜）。

[0004] 在专利文献 2 中公开了 PTFE 黑色多孔膜。另外，在专利文献 3 记载了并非为黑色、而是着色成灰色或粉红色的 PTFE 多孔膜。

[0005] 另外，具有 PTFE 多孔膜的透气膜除了防水透声膜以外，还可以作为在阻隔水和 / 或粉尘的同时使气体透过的防水透气膜或防尘透气膜使用。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献 1：日本特开 2004-83811 号公报

[0008] 专利文献 2：日本特开平 8-27304 号公报

[0009] 专利文献 3：日本特开平 7-289865 号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 对于以往的着色 PTFE 多孔膜而言，由于暴露于高温气氛或照射光（典型而言，照射太阳光），而容易引起着色的褪色。

[0012] 本发明的目的在于，提供一种 PTFE 黑色多孔膜，其与以往的着色 PTFE 多孔膜相比，可以抑制由热和 / 或光造成的褪色，耐褪色性更优良。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 本发明提供一种 PTFE 黑色多孔膜，其染色成黑色，根据 JIS L1015（亨特法）测

定的主面的白度为 18.0 ~ 23.0%，在 350℃ 下加热 1 分钟后，所述主面的白度为 18.0 ~ 25.0%。

[0015] 本发明提供一种 PTFE 黑色多孔膜的制造方法，其为制造所述 PTFE 黑色多孔膜的方法，包括如下工序：

[0016] 由包含 PTFE 的混合物形成片状成形体的成形工序；

[0017] 将所述片状成形体沿第 1 方向拉伸而形成多孔膜的第 1 拉伸工序；

[0018] 将沿所述第 1 方向拉伸后的所述片状成形体染色成黑色的染色工序；以及

[0019] 沿不同于所述第 1 方向的第 2 方向拉伸而形成黑色多孔膜的第 2 拉伸工序。

[0020] 本发明提供一种透气膜，其为在阻隔水和 / 或粉尘的同时使气体透过的透气膜，其中，

[0021] 具有所述 PTFE 黑色多孔膜与透气性支撑材料的层叠结构，

[0022] 在至少一个主面上露出所述 PTFE 黑色多孔膜。

[0023] 本发明提供一种透气构件，其具备：

[0024] 所述聚四氟乙烯黑色多孔膜或所述透气膜、以及

[0025] 支撑所述聚四氟乙烯黑色多孔膜或所述透气膜的支撑构件。

[0026] 发明效果

[0027] 根据本发明，通过形成主面的白度为 18.0 ~ 23.0%，并且在 350℃ 下加热 1 分钟后，主面的白度为 18.0 ~ 25.0% 的 PTFE 黑色多孔膜，可以提供一种 PTFE 黑色多孔膜，其与以往的着色 PTFE 多孔膜相比，可以抑制由热和 / 或光造成的褪色，耐褪色性更优良。

附图说明

[0028] 图 1 是示意性地表示本发明的透气膜的一例的剖视图。

[0029] 图 2 是示意性地表示本发明的透气膜的另一例的剖视图。

[0030] 图 3 是示意性地表示本发明的透气膜的又一例的剖视图。

[0031] 图 4 是示意性地表示本发明的透气膜的再一例的剖视图。

[0032] 图 5 是示意性地表示本发明的透气构件的一例的立体图。

具体实施方式

[0033] (PTFE 黑色多孔膜)

[0034] 本发明的 PTFE 黑色多孔膜为染色成黑色的染色 PTFE 多孔膜，其主面的白度根据 JIS L1015 测定的白度为 18.0 ~ 23.0%，并且在 350℃ 下加热 1 分钟后，主面的白度为 18.0 ~ 25.0%。利用亨特式测色色差计测定亮度 L、色相 a 和彩度 b，并由下式求出该白度 W。

[0035] $W = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + (a^2 + b^2)}$

[0036] 白度高表示更白，若为 0 则意味着完全为黑色。这样的 PTFE 黑色多孔膜例如可以通过如下方法形成：将 PTFE 多孔膜浸渍在包含染料的染色液中或将包含染料的染色液涂布在 PTFE 多孔膜上，然后通过干燥等将染色液中包含的染料的溶剂除去。浸渍和涂布的方法没有特别限定。染料为可以将未经任何着色处理的白色 PTFE 多孔膜染色成其主面的白度为 18.0 ~ 23.0%，在 350℃ 下加热 1 分钟后，其主面的白度为 18.0 ~ 25.0% 的染料，作

为一例,具有吩嗪环的吡嗪类染料等是适合的。染料优选为熔点高于 PTFE 的染料。染料的优选的熔点例如高于超过 PTFE 的熔点的温度 360℃,进一步优选高于 400℃。染色液通常包含染料和稀释该染料而使染色操作性提高的溶剂。PTFE 多孔膜为化学稳定的,因此溶剂的种类没有特别限定,可以根据染料的种类和染色的操作性等适当选择。染色液中的染料浓度需要为可以将未经任何着色处理的白色 PTFE 多孔膜染色成其主面的白度为 18.0 ~ 23.0%,在 350℃下加热 1 分钟后,其主面的白度为 18.0 ~ 25.0% 的浓度,通常为 5 重量% 以上。

[0037] 要染色成黑色的 PTFE 多孔膜可以通过公知的方法得到。例如可以通过将 PTFE 微粉与成形助剂的混合物挤出成形和压延而制成片状,从中除去成形助剂而制成成形体的片材,然后将得到的片材进一步拉伸而形成。由这样制作的 PTFE 多孔膜得到的本发明的 PTFE 黑色多孔膜具有多孔结构,该多孔结构将形成的大量的 PTFE 微细纤维(原纤维(fibril))间的空隙作为孔。该多孔结构的平均孔径和孔隙率可以通过改变片材的拉伸条件而进行调节,其具体值只要根据本发明的 PTFE 黑色多孔膜的用途进行选择即可。

[0038] 本发明的 PTFE 黑色多孔膜可以进行拒液处理,在这种情况下,成为拒水和拒油性优良的多孔膜。这样的多孔膜适合作为以防水透声膜为代表的透气膜的用途。拒液处理可以在将 PTFE 多孔膜染色成黑色后通过公知的方法实施。用于拒液处理的拒液剂没有特别限定,典型地为包含具有全氟烷基的聚合物的材料。

[0039] (透气膜)

[0040] 本发明的透气膜的构成只要具有本发明的 PTFE 黑色多孔膜,则没有特别限定。

[0041] 图 1 为本发明的透气膜的一例。图 1 的透气膜 1 包含本发明的 PTFE 黑色多孔膜 11。透气膜 1 基于 PTFE 黑色多孔膜 11 具有的上述多孔结构,具有在阻隔水和 / 或粉尘的同时使气体透过的特性。透气膜 1 为黑色,即使配置在例如电子设备的壳体的开口时,与白色的 PTFE 多孔膜相比也不惹人注目。另外,透气膜 1 为 PTFE 黑色多孔膜 11 的单层结构,因此可以将面密度抑制得较低。透气膜的面密度越低,该膜的声音透过损失越小,因此透声性提高。因此,透气膜 1 特别适合配置在具有声发射部和 / 或声接收部的电子设备中的壳体的开口上、作为用于确保该开口的透声性和防水性的防水透声膜的用途。

[0042] 当然,透气膜 1 也适合防水透声膜以外的用途,例如作为利用在阻隔水和 / 或粉尘同时使气体透过的特性的防水透气膜或防尘透气膜的用途。防水透气膜(防尘透气膜)配置在例如灯、发动机、传感器、ECU 等车辆用电装部件的壳体上,用于确保壳体内外的透气,并且缓和由温度变化导致的壳体内的压力变化。

[0043] 透气膜 1 中的 PTFE 黑色多孔膜 11 的平均孔径一般为 0.01 ~ 20 μm,优选为 0.05 ~ 5 μm。在将透气膜 1 作为防水透声膜使用的情况下,从实现兼顾防水性和透声性的观点出发,PTFE 黑色多孔膜 11 的平均孔径优选为 1 μm 以下,更优选为 0.7 μm 以下,进一步优选为 0.5 μm 以下。平均孔径的下限没有特别限定,例如为 0.1 μm。PTFE 多孔膜的平均孔径可以根据 ASTM F316-86 的规定进行测定,例如在 PTFE 多孔膜的测定中可以利用根据该规定的可以自动测定的市售的测定装置(可以从美国 Porous Material Inc. 得到的 Perm-Porometer)。

[0044] 在将透气膜 1 作为防水透声膜使用的情况下,从实现兼顾作为膜的物理强度和透声性的观点出发,透气膜 1 的面密度优选为 1 ~ 10g/m²,更优选为 2 ~ 8g/m²,进一步优选为

3 ~ 6g/m²。在将透气膜作为不要求良好的透声性的防水透气膜或防尘透气膜使用的情况下,透气膜 1 的面密度没有特别限定。

[0045] PTFE 黑色多孔膜 11 可以进行拒液处理,在这种情况下,透气膜 1 的拒水和拒油性能提高。关于使用经拒液处理的 PTFE 黑色多孔膜 11 的效果,对于以下的图 2、3 中所示的透气膜 2、3、4 也相同。

[0046] 图 2 为本发明的透气膜的另一例。图 2 的透气膜 2 具有本发明的 PTFE 黑色多孔膜 11 与支撑该多孔膜 11 的透气性支撑材料 12 的层叠结构。透气膜 2 基于 PTFE 黑色多孔膜 11 具有的上述多孔结构,具有在阻隔水和 / 或粉尘的同时使气体透过的特性。在透气膜 2 中,PTFE 黑色多孔膜 11 露出,即使在将透气膜 2 配置在例如电子设备的壳体的开口时,如果使 PTFE 黑色多孔膜 11 面向壳体的外部,则与白色的 PTFE 多孔膜相比不惹人注目。透气膜 2 的用途没有特别限定,可以适合用于防水透声膜、防水透气膜、防尘透气膜等。

[0047] 透气性支撑材料 12 的材料、结构没有特别限定,优选地,透气性比 PTFE 黑色多孔膜更优良。透气性支撑材料 12 例如为包含金属或树脂或者它们的复合材料的织布、无纺布、筛网、网状物、海绵、发泡体、多孔体。树脂例如为聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、含氟树脂、超高分子量聚乙烯。在层叠 PTFE 黑色多孔膜 11 和透气性支撑材料 12 时,可以使用热层压、加热焊接、超声波焊接等各种接合方法来接合两者。

[0048] 透气膜 2 可以具有 2 层以上的 PTFE 黑色多孔膜 11 和 / 或 2 层以上的透气膜支撑材料 12,在这种情况下,其层叠顺序没有特别限定。但是,为了在配置在电子设备的壳体的开口上时与白色 PTFE 多孔膜相比不惹人注目,如图 2 所示,优选在至少一个主面上露出 PTFE 黑色多孔膜 11。换言之,本发明的透气膜可以具有本发明的 PTFE 黑色多孔膜与透气性支撑材料的层叠结构,在这种情况下,优选在至少一个主面上露出 PTFE 黑色多孔膜 11。

[0049] 透气膜 2 的 PTFE 黑色多孔膜 11 的平均孔径如图 1 所示的透气膜 1 的说明中所例示的。关于将透气膜 2 作为防水透声膜使用的情况下的 PTFE 黑色多孔膜的平均孔径,也可以如图 1 所示的透气膜 1 的说明中的所例示的。透气膜 2 具有 2 层以上的 PTFE 黑色多孔膜 11 的情况下,只要至少 1 层的 PTFE 黑色多孔膜 11 具有例示的平均孔径即可。

[0050] 在将透气膜 2 作为防水透声膜使用的情况下,从实现兼顾作为膜的物理强度和透声性的观点出发,透气膜 2 的面密度(包含 PTFE 黑色多孔膜 11 和透气性支撑材料 12 的多层的合计)优选为 1 ~ 10g/m²,更优选为 2 ~ 8g/m²,进一步优选为 3 ~ 6g/m²。

[0051] 图 3 为本发明的透气膜的另一例。图 3 的透气膜 3 具有本发明的 PTFE 黑色多孔膜 11 和与其不同的另一个 PTFE 多孔膜 13 的层叠结构。PTFE 多孔膜 13 可以为未着色(即白色),也可着色成任意颜色(例如黑色),当以主面的白度为 18.0 ~ 23.0% 以上,在 350℃ 下加热 1 分钟后,主面的白度为 18.0 ~ 25.0% 的方式染色成黑色(即,可以为本发明的 PTFE 黑色多孔膜),主面的白度可以为 23.0% 以上。PTFE 多孔膜 13 与 PTFE 黑色多孔膜 11 同样地具有多孔结构,该多孔结构将形成的大量的 PTFE 微细纤维(原纤维)间的空隙作为孔。透气膜 3 基于选自 PTFE 黑色多孔膜 11 和 PTFE 多孔膜 13 中的至少一个 PTFE 多孔膜具有的上述多孔结构,具有在阻隔水和 / 或粉尘的同时使气体透过的特性。

[0052] 在透气膜 3 中,黑色的多孔膜 11 露出,例如将透气膜 3 配置在电子设备的壳体的开口时,如果使 PTFE 黑色多孔膜 11 面向壳体的外部,则与白色的 PTFE 多孔膜相比不惹人注目。即,本发明的透气膜可以具有本发明的 PTFE 黑色多孔膜 11 和与其不同的另一个 PTFE

多孔膜 13 的层叠结构,在该情况下,优选在至少一个主面上露出 PTFE 黑色多孔膜。

[0053] 透气膜 3 可以具有 2 层以上的 PTFE 黑色多孔膜 11 和 / 或 2 层以上的 PTFE 多孔膜 13,在该情况下,其层叠顺序没有特别限定。

[0054] 透气膜 3 的用途没有特别限定,可以适合用于防水透声膜、防水透气膜、防尘透气膜。

[0055] 在透气膜 3 中,选自 PTFE 黑色多孔膜 11 和 PTFE 多孔膜 13 中的至少 1 个 PTFE 多孔膜的平均孔径如图 1 所示的透气膜 1 的说明中所例示的。关于将透气膜 3 作为防水透声膜使用的情况也同样地,选自 PTFE 黑色多孔膜 11 和 PTFE 多孔膜 13 中至少 1 个 PTFE 多孔膜的平均孔径如图 1 所示的透气膜 1 的说明中所例示的。透气膜 3 具有 2 层以上的 PTFE 黑色多孔膜 11 和 / 或 PTFE 多孔膜 13 的情况下,只要至少 1 层的 PTFE 黑色多孔膜 11 或 PTFE 多孔膜 13 具有例示的平均孔径即可。PTFE 黑色多孔膜 11 的平均孔径和 PTFE 多孔膜 13 可以相同也可以不同。

[0056] 在将透气膜 3 作为防水透声膜使用的情况下,从实现兼顾作为膜的物理强度和透声性的观点出发,透气膜 3 的面密度(包含 PTFE 黑色多孔膜 11 和 PTFE 多孔膜 13 的多层的合计)优选为 $1 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $2 \sim 8\text{g}/\text{m}^2$,进一步优选为 $3 \sim 6\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0057] 图 4 为本发明的透气膜的另一例。图 4 的透气膜 4 在图 3 所示的透气膜 3 上还具有透气性支撑材料 12。在透气膜 4 中露出黑色的多孔膜 11。透气性支撑材料 12 如图 2 所示的透气膜 2 的说明中所例示的。

[0058] 本发明的透气膜可以具有除了 PTFE 黑色多孔膜 11、透气性支撑材料 12、PTFE 多孔膜 13 以外的任意构件。此时,优选 PTFE 黑色多孔膜 11 在本发明的透气膜的至少一个主面上露出。

[0059] (透气构件)

[0060] 本发明的透气构件的一例如图 5 所示。图 5 所示的透气构件 5 具备本发明的透气膜 1。透气膜 1 为圆板状,在透气膜 1 的周缘部上安装有环状的支撑构件 14。根据设置环状的支撑构件 14 的方式,可以增强透气膜 1,并且其处理变得容易。另外,支撑构件 14 安装至电气制品的壳体,因此,透气膜 1 的向壳体的安装操作性提高。在该透气构件中也可以使用 PTFE 黑色多孔膜 11 代替透气膜 1。

[0061] 支撑构件的形状只要可以支撑本发明的透气膜则没有特别限定。支撑构件的材质也没有特别限定,典型地包含树脂或金属或者它们的复合材料。

[0062] 透气膜 1 与支撑构件 14 的胶粘方法没有特别限定,例如可以应用加热焊接、超声波焊接、利用胶粘剂胶粘、利用双面胶带胶粘等方法。

[0063] 实施例

[0064] 首先说明本实施例中制作的 PTFE 黑色多孔膜以及未着色的 PTFE 多孔膜的评价方法。

[0065] [白度]

[0066] PTFE 多孔膜的白度根据 JIS L1015(亨特法),使用色差计进行评价。

[0067] [透气度]

[0068] PTFE 多孔膜的透气度根据 JIS P8117(葛尔莱法)进行评价。

[0069] [耐水压]

[0070] PTFE 多孔膜的耐水压使用 JIS L1092 中记载的耐水度试验机（高水压法）求出。但是，对于 JIS L1092 中规定的面积而言，膜明显变形，因此，在膜的加压面的相反侧上设置不锈钢丝网（开口直径 2mm），在抑制变形的状态下进行测定。

[0071] [拒液性]

[0072] 将复印用纸和 PTFE 多孔膜以复印用纸在下的方式层叠，使用滴管在 PTFE 多孔膜上滴下 1 滴煤油，然后放置 1 分钟。之后，除去多孔膜并确认复印用纸的状态，复印用纸被灯油润湿的情况评价为 PTFE 多孔膜无拒液性，将未润湿的情况评价为有拒液性。

[0073] （实施例 1）

[0074] 均匀混合 PTFE 微粉（大金工业制造，F104）100 重量份与作为成形助剂的正十二烷（日本能源（ジャパンエナジー）制造）20 重量份，使用料筒将得到的混合物压缩后通过柱塞挤出而制成片状混合物。然后，使得到的片状混合物通过一对金属辊而将其压延至厚度 0.2mm，然后通过 150℃ 下加热而将成形助剂干燥除去，从而得到 PTFE 的片状成形体。然后，将得到的片状成形体沿其长度方向（压延方向）以拉伸温度 260℃、拉伸倍率 10 倍进行拉伸。

[0075] 然后，将如上制作的 PTFE 多孔膜在混合黑色染料（东方（オリエント）化学工业制造，SP BLACK 91-L，乙醇稀释溶液 25 重量%）20 重量份和作为染料溶剂的乙醇（纯度 95%）80 重量份而得到的染色液中浸渍数秒后，将整体加热至 100℃ 而干燥除去溶剂，从而得到染色成黑色的 PTFE 多孔膜。黑色染料（SP BLACK 91-L），以包含作为黑色成分的“溶剂黑 7（别名：苯胺黑）”的混合物的形式售卖。“溶剂黑 7”为具有吩嗪环的吡嗪类染料。“溶剂黑 7”的熔点为 450℃。然后，将如上制作的 PTFE 黑色多孔膜在拒液剂浸渍数秒后，将整体加热至 100℃ 而干燥除去溶剂，从而得到经拒液处理的 PTFE 黑色多孔膜。拒液剂通过以下步骤制备。将具有 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 表示的直链氟烷基的化合物 100g、作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈 0.1g、溶剂（信越化学公司制造“FS Thinner”）300g 投入装配有氮气导入管、温度计、搅拌机的烧瓶中，导入氮气并在 70℃ 搅拌的同时进行 16 小时加成聚合，从而得到含氟聚合物 80g。该聚合物的数均分子量为 100000。利用稀释剂（信越化学社制的“FS Thinner”）将该含氟聚合物稀释成 3.0% 而制备拒液剂。

[0076] 然后，沿宽度方向以拉伸温度 150℃、拉伸倍率 10 倍进行拉伸，再将整体在超过 PTFE 熔点的温度 360℃ 下进行焙烧，从而得到 PTFE 多孔膜。所得到的 PTFE 多孔膜的平均孔径为 0.5 μm 、面密度为 6g/m²。如表 1 所示，所得到的 PTFE 黑色多孔膜的白度为 20.0%、透气度为 1.0 秒/100mL、耐水压为 150kPa、拒液性为“有”。另外，即使将 PTFE 黑色多孔膜在 400℃ 下加热也不褪色，因此，即使将 PTFE 黑色多孔膜在 360℃ 下焙烧也不褪色。

[0077] 表 1

[0078]

	黑色剂的种类	黑色剂的浓度 ※固形物[重量%]	处理	白度	透气度 [s/100mL]	耐水压 [kPa]	拒液性
实施例 1	SP BLACK 91-L	5.0	拉伸前	20.0	1.0	150	有
实施例 2	SP BLACK 91-L	3.0	拉伸前	22.8	1.1	155	有
实施例 3	SP BLACK 91-L	8.0	拉伸前	18.1	1.0	140	有
实施例 4	SP BLACK 91-L	0.5	拉伸后	19.2	1.1	150	有
比较例 1	VALIFAST BLACK 3810	5.0	拉伸前	52.1	1.1	140	有
比较例 2	VALIFAST BLACK 3810	0.5	拉伸后	21.4	1.2	150	有

[0079] 将实施例 1 中制作的 PTFE 黑色多孔膜在 350℃ 下加热 1 分钟或 5 分钟。在加热时，固定在金属框上进行使得各多孔膜不收缩。如表 2 所示，在 350℃ 下加热 1 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 21.0%、在 350℃ 下加热 5 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 21.0%。

[0080] 表 2

[0081]

	白度					
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
未加热	20.0	22.8	18.1	19.2	52.1	21.4
350℃×1 分钟	21.0	23.1	18.5	19.3	57.7	40.3
350℃×5 分钟	21.0	23.2	18.5	20.1	62.5	62.8

[0082] 将实施例 1 中制作的 PTFE 黑色多孔膜用醇类进行 1 分钟的浸渍清洗。对于醇类而言，使用甲醇、乙醇、IPA（异丙醇）和 MEK（甲基乙基酮）。如表 3 所示，甲醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 23.8%，乙醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 23.5%，IPA 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 21.3%，MEK 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 22.9%。需要说明的是，醇类也可以为甲醇、乙醇、IPA（异丙醇）和 MEK（甲基乙基酮）的混合液。

[0083] 表 3

[0084]

	白度					
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
未清洗	20.0	22.3	18.1	19.2	52.1	21.4
甲醇清洗	23.8	24.1	18.7	62.1	63.3	63.2
乙醇清洗	23.5	24.8	18.4	60.1	62.2	63.5
IPA 清洗	21.3	22.9	18.2	52.5	63.9	63.1
MEK 清洗	22.9	23.8	18.8	61.1	62.0	62.4

[0085] (实施例 2)

[0086] 除了染料液的处理浓度为 3.0 重量%以外,以与实施例 1 相同的方式进行,得到了经拒液处理的 PTFE 黑色多孔膜。如表 1 所示,所得到的黑色 PTFE 多孔膜的白度为 22.8%、透气度为 1.1 秒/100mL、耐水压为 155kPa、拒液性为“有”。如表 2 所示,在 350℃下加热 1 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 23.1%、在 350℃下加热 5 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 23.2%。然后,将实施例 2 中制作的 PTFE 黑色多孔膜用醇类进行 1 分钟的浸渍清洗。如表 3 所示,甲醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 24.1%,乙醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 24.8%,IPA 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 22.9%,MEK 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 23.8%。

[0087] (实施例 3)

[0088] 除了染料液的处理浓度为 8.0 重量%以外,以与实施例 1 相同的方式进行,得到了经拒液处理的 PTFE 黑色多孔膜。如表 1 所示,所得到的黑色 PTFE 多孔膜的白度为 18.1%、透气度为 1.0 秒/100mL、耐水压为 140kPa、拒液性为“有”。如表 2 所示,在 350℃下加热 1 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 18.5%、在 350℃下加热 5 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 18.5%。然后,将实施例 3 中制作的 PTFE 黑色多孔膜用醇类进行 1 分钟的浸渍清洗。如表 3 所示,甲醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 18.7%,乙醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 18.4%,IPA 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 18.2%,MEK 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 18.8%。

[0089] (实施例 4)

[0090] 除了染料液的处理浓度为 0.5 重量%,并且在沿宽度方向拉伸和焙烧后进行染色成黑色和利用拒液剂的处理以外,以与实施例 1 相同的方式进行,得到了经拒液处理的 PTFE 黑色多孔膜。如表 1 所示,所得到的 PTFE 黑色多孔膜的白度为 19.2%、透气度为 1.1 秒/100mL、耐水压为 150kPa、拒液性为“有”。如表 2 所示,在 350℃下加热 1 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 19.3%、在 350℃下加热 5 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 20.1%。然后,将实施例 4 制作的 PTFE 黑色多孔膜用醇类进行 1 分钟的浸渍清洗。如表 3 所示,甲醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 62.1%,乙醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 60.1%,IPA 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 52.5%,MEK 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 61.1%。

[0091] (比较例 1)

[0092] 除了染料液的黑色染料为东方化学工业制造的“VALIFAST BLACK 3810”以外,与实施例 1 相同的方式进行,得到了经拒液处理的 PTFE 黑色多孔膜。“VALIFAST BLACK 3810”为偶氮类含铬染料(别名:偶氮化合物铬络合物)。“VALIFAST BLACK 3810”的熔点为 359℃,与在实施例 1~4 中使用的“溶剂黑 7”的熔点 450℃相比,低约 100℃。如表 1 所示,所得到的黑色 PTFE 多孔膜的白度为 52.1%、透气度为 1.1 秒/100mL、耐水压为 140kPa、拒液性为“有”。如表 2 所示,在 350℃下加热 1 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 57.7%、在 350℃下加热 5 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 62.5%。然后,将比较例 1 中制作的 PTFE 黑色多孔膜用醇类进行 1 分钟的浸渍清洗。如表 3 所示,甲醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 63.3%,乙醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 62.2%,IPA 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 63.9%,MEK 清洗后的 PTFE 黑色

多孔膜的主面的白度为 62.0%。

[0093] (比较例 2)

[0094] 除了染料液黑色染料为东方化学工业制造的“VALIFAST BLACK 3810”,染料液的处理浓度为 0.5 重量%,并且在沿宽度方向拉伸和焙烧后进行染色成黑色以及利用拒液剂的处理以外,以与实施例 1 相同的方式进行,得到了经拒液处理的 PTFE 黑色多孔膜。如表 1 所示,所得到的黑色 PTFE 多孔膜的白度为 21.4%、透气度为 1.2 秒/100mL、耐水压为 150kPa、拒液性为“有”。如表 2 所示,在 350℃下加热 1 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 40.3%、在 350℃下加热 5 分钟后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 62.8%。然后,将比较例 2 中制作的 PTFE 黑色多孔膜用醇类进行 1 分钟的浸渍清洗。如表 3 所示,甲醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 63.2%,乙醇清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 63.5%,IPA 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 63.1%,MEK 清洗后的 PTFE 黑色多孔膜的主面的白度为 62.4%。

[0095] 如表 1 所示,实施例 1~4 和比较例 1~2 中制作的 PTFE 多孔膜的特性,除了白度以外,互相几乎没有差别。如表 2 所示,比较例 1、2 中制作的 PTFE 黑色多孔膜由于加热而发生褪色,而实施例 1~4 中制作的 PTFE 黑色多孔膜没有褪色。如表 3 所示,比较例 1、2 和实施例 4 中制作的 PTFE 黑色多孔膜由于醇而发生褪色,而实施例 1~3 中制作的 PTFE 黑色多孔膜没有褪色。如表 2、3 所示,比较例 1、2 中制作的 PTFE 黑色多孔膜由于在 350℃下加热而发生褪色,而比较例 1、2 和实施例 4 中制作的 PTFE 黑色多孔膜由于醇而褪色。但是,实施例 1~3 中制作的 PTFE 黑色多孔膜没有由于在 350℃下加热、醇而褪色。

[0096] 作为在实施例 1~4 中没有由于在 350℃下加热而褪色的理由,本发明人等推定其原因在于染料的耐热性高。作为在实施例 1~3 中没有由于醇而褪色的理由,本发明人等推定为以下的理由:若仅进行黑色处理,黑色染料固定在 PTFE 多孔膜的纤维的周围。认为通过在拉伸前进行黑色处理,染料附着在 PTFE 多孔膜上,在拉伸后的焙烧工序中,PTFE 多孔膜加热至熔点以上,并熔融,由此染料到达并固定在 PTFE 多孔膜的纤维内部。由于醇类无法浸透 PTFE,因此黑色染料固定在 PTFE 多孔膜的纤维内部,由此可以防止由醇造成的褪色。

[0097] 产业实用性

[0098] 本发明的 PTFE 黑色多孔膜可以用于与以往的 PTFE 多孔膜相同的用途,例如防水透声膜、防水透气膜、防尘透气膜。

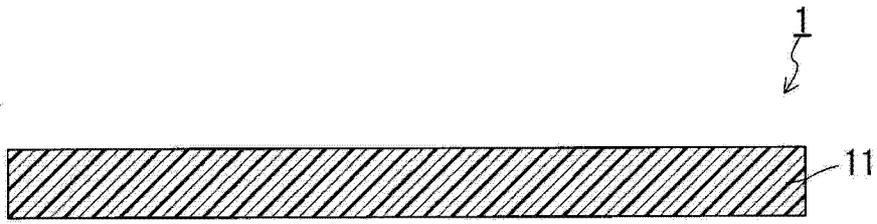


图 1

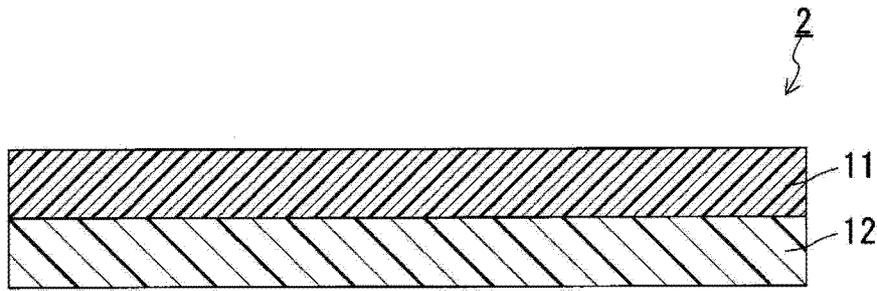


图 2

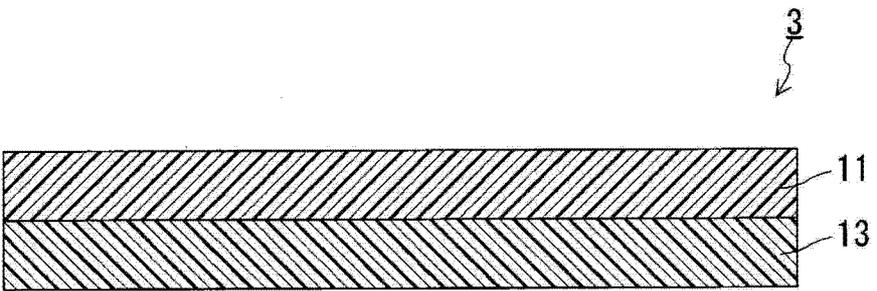


图 3

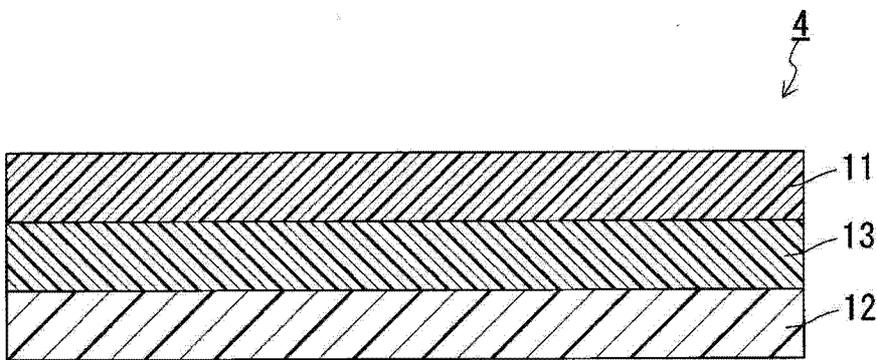


图 4

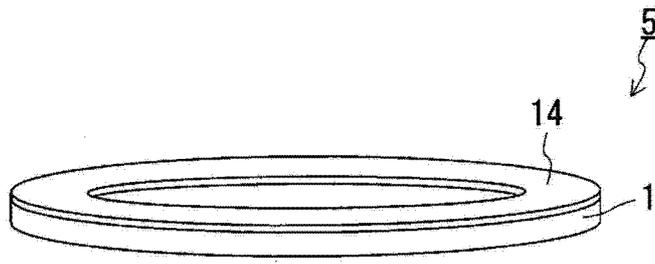


图 5