



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I584871 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：101124201

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 05 日

(51)Int. Cl. : B01D71/36 (2006.01)

B01D69/02 (2006.01)

B01D39/16 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/08 日本

JP2012-107018

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：石井恭子 ISHII, KYOKO (JP)；鮎澤誠治 AIZAWA, SEIJI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 5476589

US 6512834B1

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：7 共 29 頁

(54)名稱

聚四氟乙烯多孔質膜及防水通氣構件

(57)摘要

本發明提供一種弗雷澤數(Frazier number) $F[\text{cm}^3/\text{秒}/\text{cm}^2]$ 、耐水壓 $R[\text{MPa}]$ 滿足以下式之聚四氟乙烯(PTFE)多孔質膜。 $0.2 \leq F \leq 4.0$ 、 $0.2 \leq R \leq 1.0$ 、 $R \geq -0.1F + 0.5$ 。該 PTFE 多孔質膜亦可為單層膜。該 PTFE 多孔質膜係具有適於作為防水通氣構件之特性，且以高水準兼顧耐水性及通氣性者。

指定代表圖：

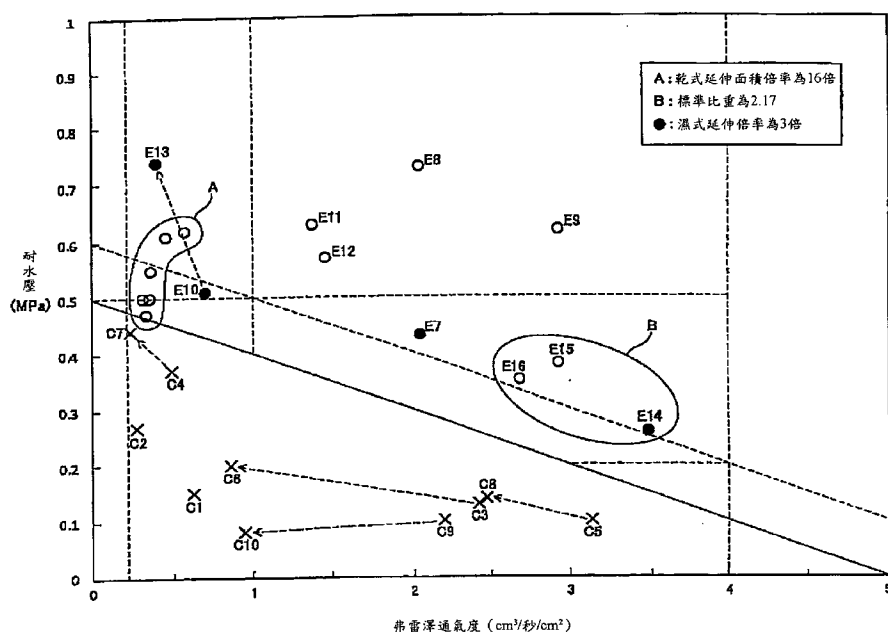


圖3

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101124201

※申請日：101.7.5

※IPC 分類：

B01D 71/36 (2006.01)
6P62 (2006.01)
3P16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚四氟乙烯多孔質膜及防水通氣構件

二、中文發明摘要：

本發明提供一種弗雷澤數 (Frazier number) $F[\text{cm}^3/\text{秒}/\text{cm}^2]$ 、耐水壓 $R[\text{MPa}]$ 滿足以下式之聚四氟乙烯 (PTFE) 多孔質膜。 $0.2 \leq F \leq 4.0$ 、 $0.2 \leq R \leq 1.0$ 、 $R \geq -0.1F + 0.5$ 。該 PTFE 多孔質膜亦可為單層膜。該 PTFE 多孔質膜係具有適於作為防水通氣構件之特性，且以高水準兼顧耐水性及通氣性者。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚四氟乙烯（以下稱為「PTFE，polytetrafluoroethylene」）多孔質膜及使用其之防水通氣構件。

【先前技術】

一般而言，PTFE 多孔質膜係藉由將混合 PTFE 細粉與作為擠出助劑之液狀潤滑劑所得之混合物擠出成形，並將所獲得之成形體壓延成片狀，自壓延所得之 PTFE 片去除液狀潤滑劑，將已去除液狀潤滑劑之 PTFE 片延伸使之多孔化而製造。眾所周知，如此獲得之 PTFE 多孔質膜具有由結節（node）與原纖維（fibril）所構成之多孔構造。

於電子機器及照明機器之殼體有時設置有開口部。於電子機器中，音能會通過開口部並於收容於殼體內部之麥克風、揚聲器等聲能轉換器與殼體外部之間進行傳輸。於照明機器之殼體中，因發光體之發熱而膨脹之空氣會通過開口部向外部排出。以行動電話為代表之小型電子機器、及以汽車之頭燈為代表之車輛用照明機器有時會被要求較高之防水性，故而必須防止水自開口部侵入。因此，多數情形下，於該等機器之殼體之開口部配置有兼具耐水性與通氣性（通音性）之防水通氣構件。

再者，用於電子機器之防水通氣構件亦被稱為防水通音構件，但於本說明書中，以下使用「防水通氣構件」作為表示包含防水通音構件之概念之用語。

防水通氣構件用之 PTFE 多孔質膜之性能係以耐水性

及通氣性作為指標進行評價，但該等兩種特性處於所謂之取捨（trade-off）關係。因此，曾提出如下嘗試，即藉由將 PTFE 多孔質膜製成多層膜而提供耐水性及通氣性皆優異之防水通氣構件。

於專利文獻 1 中，提出有將由標準比重為 2.16 以上之 PTFE 所構成之第 1 未燒成片與由標準比重未達 2.16 之 PTFE 所構成之第 2 未燒成片的積層體加以壓接、進而延伸來製造 PTFE 多孔質膜之方法。自標準比重較大、換言之分子量較小之 PTFE 會有獲得通氣性優異之 PTFE 多孔質膜之傾向，自標準比重較小、換言之分子量較大之 PTFE 則有獲得耐水性優異之 PTFE 多孔質膜之傾向。考慮此種傾向，於專利文獻 1 中，藉由組合上述兩種 PTFE 片而謀求兼顧耐水性與通氣性。於專利文獻 1 之實施例之欄中，報告有如下情形，即獲得耐水壓為 0.31~0.33 MPa、由格利（Gurley）數表示之通氣度為 3~5 秒/100 ml（若換算為弗雷澤數（Frazier number）則為 0.31~0.52 cm³/秒/cm² 左右）之 PTFE 多孔質膜。

專利文獻 1 日本特開 2010-110914 號公報

【發明內容】

藉由積層兩片 PTFE 片而改良 PTFE 多孔質膜仍有其極限。因此，本發明之目的在於提供一種耐水性及通氣性均優異之 PTFE 多孔質膜。又，本發明之另一目的在於提供一種使用有經改良之 PTFE 多孔質膜之新穎防水通氣構件。

本發明提供一種 PTFE 多孔質膜，其於將由弗雷澤數表

示之通氣度表示為 $F[\text{cm}^3/\text{秒}/\text{cm}^2]$ 、將耐水壓表示為 $R[\text{MPa}]$ 時，滿足以下之關係式 (1) ~ (3)。

$$0.2 \leq F \leq 4.0 \quad (1)$$

$$0.2 \leq R \leq 1.0 \quad (2)$$

$$R \geq -0.1F + 0.5 \quad (3)$$

此處，弗雷澤數係藉由日本工業規格 (JIS) L1096 所規定之弗雷澤形試驗機而測定之值，耐水壓係藉由 JIS L1092 所規定之耐水度試驗機 (高壓法) 而測定之值。

其中，已知於將藉由 JIS L1096 所規定之通氣性測定法之 B 法 (格利試驗法) 而測定之由格利數所表示之通氣度表示為 $G[\text{秒}/100 \text{ ml}]$ 時，弗雷澤數可藉由使用以下之關係式 (4) 換算 G 而計算出。

$$F = 1.57 / G \quad (4)$$

本發明之又一態樣提供一種防水通氣構件，其具備 PTFE 多孔質膜、及配置於上述 PTFE 多孔質膜上之固定用構件，

上述固定用構件係於包圍上述 PTFE 多孔質膜之通氣區域之連接區域內連接於上述 PTFE 多孔質膜，

上述 PTFE 多孔質膜為本發明之 PTFE 多孔質膜。

根據本發明，可製造一種雖為單層但耐水性及通氣性皆優異之 PTFE 多孔質膜。

【實施方式】

本發明之 PTFE 多孔質膜可藉由以下之製造方法而獲得。以下之方法適於本發明之 PTFE 多孔質膜之製造，但本

發明之 PTFE 多孔質膜並不限定於藉由以下之方法而製造者。

適於本發明之 PTFE 多孔質膜之製造之本實施形態之方法具備：

步驟 A，使用平模（flat die）將含有標準比重為 2.19 以下之 PTFE 細粉與液狀潤滑劑之混合物擠出成片狀，獲得 PTFE 片；

步驟 B，使上述 PTFE 片沿上述步驟 A 中之擠出方向即上述片之長邊方向通過一對輥之間進行壓延；

步驟 C，將上述 PTFE 片於與上述片之長邊方向正交之寬度方向上延伸；

步驟 D，自於上述步驟 B 及上述步驟 C 中進行了壓延及延伸之 PTFE 片去除上述液狀潤滑劑；以及

步驟 E，將於上述步驟 D 中已去除上述液狀潤滑劑之 PTFE 片分別於該片之長邊方向及寬度方向上延伸而獲得 PTFE 多孔質膜。該製造方法亦可進而具備步驟 F，以 PTFE 之熔點以上之溫度燒成上述 PTFE 多孔質膜。

以往，含有 PTFE 細粉與液狀潤滑劑之混合物基本上被擠出成圓桿狀。其原因在於，由於在接下來實施之壓延步驟中圓桿體會被壓開為片狀，因此若僅考慮獲得 PTFE 片則無需將混合物擠出成片狀。相對於此，於本實施形態之製造方法中，則使用平模（T 字模）將混合物擠出成片狀（步驟 A）。

繼而，使自模具擠出之 PTFE 片沿其長邊方向（MD 方

向；機器行進方向；與步驟 A 中之擠出方向相同）通過一對輥之間進行壓延（步驟 B）。過去以來就會實施使用有輥之壓延。然而，由於以往對被擠出成圓桿狀之 PTFE 成形體（PTFE 棒狀體）進行壓延，故而 PTFE 成形體於與其長邊方向正交之寬度方向（TD 方向；與機器行進方向正交之方向）上被大幅壓開而成形為片狀。

相對於此，於本實施形態中，則是對預先擠出成片狀之 PTFE 成形體（PTFE 片）進行壓延。因此，PTFE 片被拉長之方向主要為輥表面之旋轉方向、即 PTFE 片之長邊方向。使用之裝置與以往基本相同，但 PTFE 成形體承受之應力及因其造成之延伸方向與以往不同。

步驟 B 較佳為一面維持寬度方向之 PTFE 片之長度一面進行。於此種情形時，PTFE 片僅於其長邊方向上被拉長。具體而言，該壓延係藉由一面利用配置於較一對輥更靠片行進方向之下游側之拉伸輥拉伸 PTFE 片，一面使該 PTFE 片通過該一對輥之間進行壓延而實施。此時，若將拉伸輥之旋轉速度設定為稍高於輥之旋轉速度，則 PTFE 片一面將其寬度方向之長度保持為固定一面於其長邊方向上延伸。

繼而，經壓延之 PTFE 片於其寬度方向上被延伸（步驟 C）。藉由該延伸，PTFE 片係於長邊方向及寬度方向，於含有液狀潤滑劑之狀態下依次拉長。

其後之步驟 D 及 E 基本上與以往同樣地實施。具體而言，首先，藉由加熱 PTFE 片而去除液狀潤滑劑（步驟 D）。

繼而，將 PTFE 片於其長邊方向及寬度方向上延伸，製造 PTFE 多孔質膜（步驟 E）。步驟 E 較佳為以未達 PTFE 之熔點之溫度實施。其後，亦可將 PTFE 多孔質膜加熱至 PTFE 之熔點以上之溫度並進行燒成（步驟 F）。如過去以來實施之方式，於步驟 E 中，適當調整延伸倍率以獲得所需之特性。藉由針對長邊方向之延伸倍率與針對寬度方向之延伸倍率之積而計算出之延伸面倍率較佳為例如 4 倍以上未達 150 倍。為兼顧通氣性與耐水性，較佳為將延伸面倍率設為 16 倍以上 140 倍以下、尤佳為 30 倍以上 140 倍以下、視情況設為 50 倍以上 140 倍以下。其中，當未要求有較高之通氣性之情形時亦可將延伸面倍率設為 16 倍以上未達 30 倍。

於經過上述步驟所獲得之 PTFE 多孔質膜之膜構造中，有時明顯出現以往之 PTFE 多孔質膜中未觀察到之新特徵。可認為使用有平模之擠出（步驟 A）、及於長邊方向及寬度方向之 PTFE 片之逐次濕式延伸（步驟 B 及 C）有助於該特徵之呈現。更具體而言，可認為 PTFE 細粉之原纖維化特性受到於平模之內部施加之應力及藉由逐次濕式延伸施加之應力的影響，此成為導致膜之構造發生變化之主要因素。

以下，對於該膜構造之特徵、與藉由以往之典型製造方法（即，將擠出成圓桿狀之 PTFE 成形體壓延成片狀且並不實施向寬度方向之濕式延伸而實施用以多孔化之延伸的製造方法）所獲得之 PTFE 多孔質膜之膜構造進行比較討論。

第一，原纖維小徑化。第二，作為以往之膜構造中之結節，「結節」變得極小而為難以判別之程度，且每單位體積膜之「結節」之個數增加。第三，於延伸方向以外之方向上延伸之原纖維之比率變高，換言之，原纖維之配向變得更無規則且原纖維更加各向同性地延伸。若觀察該等特徵，即可認為 PTFE 細粉變得更加易於原纖維化。並且，細原纖維以向特定方向之偏向較少之狀態延伸且結節被分割得較小之膜構造基本上適於 PTFE 多孔質膜之耐水性及通氣性之雙方之改善。尤其是若具有該膜構造之 PTFE 多孔質膜為了提高其通氣性而提升延伸面倍率，則會有明顯促進原纖維化而不僅提高通氣性亦提高耐水性之情形。

作為原料，較佳為使用標準比重為 2.19 以下、尤其 2.16 以下之 PTFE 細粉。已知標準比重 (standard specific gravity) 亦被稱為 SSG，其係藉由 JIS K6892 所規定之測定法而規定之比重，且存在與平均分子量顯示負相關性之傾向（標準比重越小則平均分子量越大）。例如，Asahi Fluoropolymers 公司製造之 Fluon CD-123 之標準比重為 2.155、平均分子量為 1200 萬，該公司製造之 Fluon CD-145 之標準比重為 2.165、平均分子量為 800 萬，該公司製造之 Fluon CD-1 之標準比重為 2.20、平均分子量為 200 萬。

根據本發明，亦可獲得滿足關係式 (1) 及 (2) 並且滿足以下之關係式 (3a) 之 PTFE 多孔質膜。

$$R \geq -0.1F + 0.6 \quad (3a)$$

根據本發明，亦可獲得滿足關係式 (2) 及 (3) 並且

滿足關係式 (1a) 之 PTFE 多孔質膜。該 PTFE 多孔質膜適合用於要求相對較高之通氣性之殼體 (例如汽車之頭燈)。根據本發明, 亦可獲得滿足關係式 (1a) 並且滿足關係式 (2a) 之 PTFE 多孔質膜。再者, 若滿足該等關係式則關係式 (A-3) 及關係式 (A-3a) 自動成立。

$$1.0 \leq F \leq 4.0 \quad (1a)$$

$$0.5 \leq R \leq 1.0 \quad (2a)$$

防水通氣構件根據其用途, 有時會要求有限範圍之通氣性與極高之耐水壓。例如, 於以主要通過 PTFE 多孔質膜本身之振動來傳輸音能為目的而使用較薄之 PTFE 多孔質膜的形態中, 應集中關注之主要特性為耐水壓。根據本發明, 亦可提供適於此種用途之 PTFE 多孔質膜。該 PTFE 多孔質膜例如為滿足以下之關係式 (1b) 及 (2b) 者。再者, 若滿足該等關係式則關係式 (3) 自動成立。

$$0.2 \leq F < 1.0 \quad (1b)$$

$$0.5 \leq R \leq 1.0 \quad (2b)$$

根據本發明, 亦可提供 R 為 0.6 以上之 PTFE 多孔質膜。R 之上限並無特別限制, 亦可為 0.9 以下、進而 0.8 以下。

根據本發明, 不使用複數層 PTFE 多孔質層而可於單層狀態下改善 PTFE 多孔質膜之耐水性與通氣性兩者。通常, 於製造成本方面單層膜較複層膜有利。構成 PTFE 多孔質膜之層之數量例如可藉由使用掃描式電子顯微鏡之剖面觀察而定。

以下, 進一步詳細說明構成本實施形態之製造方法之

各步驟。步驟 A 中之 PTFE 細粉與液狀潤滑劑之混合比，例如相對於 PTFE 細粉 100 質量份，液狀潤滑劑較佳為 5~50 質量份、尤佳為 5~30 質量份。作為液狀潤滑劑，使用過去以來使用之煙油，例如流動石蠟、石腦油等即可。

於步驟 A 中，使用平模來擠出含有 PTFE 細粉之混合物。作為平模（T 字模），可列舉直歧管式 T 字模、衣架式 T 字模、魚尾式 T 字模。由於步驟 A 中之擠出成形並非為熔融物之擠出成形而為混合有助劑之膏體之擠出成形，故而應擠出之混合物之黏度較高。因此，於上述模具中，較佳為使用魚尾式 T 字模（魚尾式模具）。

於步驟 A 中擠出之 PTFE 片之厚度較佳為 0.5~5.0 mm、尤佳為 1.2~2.0 mm。

於步驟 B 中，對 PTFE 片於含有液狀潤滑劑之狀態下進行壓延，PTFE 片被拉長得較擠出時薄且使厚度均勻化。該壓延例如可作為 PTFE 片之寬度方向之長度未發生變化之製程來實施。於此種情形時，步驟 B 中之壓延係僅於其長邊方向上拉長 PTFE 片之製程。

具體而言，步驟 B 中之壓延較佳為藉由一面利用配置於較一對軋輥更靠片行進方向之下游側之拉伸輥來拉伸 PTFE 片，一面使該 PTFE 片通過該一對軋輥之間進行壓延而實施。此時，若將拉伸輥之旋轉速度設定為稍高於軋輥之旋轉速度，則 PTFE 片一面將其寬度方向之長度保持為固定一面於其長邊方向上延伸。

步驟 B 中之 PTFE 片之壓延較佳為以壓延後之寬度方向

之長度相對於壓延前之寬度方向之長度為 90~110%、更佳為 95~105%之範圍之方式實施。於本說明書中，於寬度方向之長度之變化處於上述範圍內之情形時，「一面維持寬度方向之長度」一面進行壓延。

於步驟 B 中，較佳為將壓延後之 PTFE 片之厚度設為 50~2000 μm 、尤佳為設為 100~900 μm 。又，於步驟 B 中，與壓延前之厚度相比，較佳為將 PTFE 片之厚度設為 70%以下、例如 5~60%。

於步驟 C 中，將 PTFE 片於含有液狀潤滑劑之狀態下於其寬度方向上延伸。使用過去以來多用於寬度方向上之延伸之拉幅機來實施該延伸即可。步驟 C 中之延伸倍率較佳為 1.2~10 倍、更佳為 2.0~8.0 倍、尤佳為 5.0~8.0 倍。若該延伸倍率過低，則難以使膜構造充分發生變化。另一方面，若該延伸倍率過高，則有時會產生長邊方向上之強度降低或膜厚之不均勻化。

於步驟 D 中，自己於寬度方向上延伸之 PTFE 片去除液狀潤滑劑。該步驟係如以往般，藉由使 PTFE 片乾燥，具體而言藉由將含有液狀潤滑劑之 PTFE 片維持在適於去除液狀潤滑劑之溫度而實施即可。適於乾燥之溫度為 100~300 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

再者，步驟 B 中之壓延及步驟 C 中之延伸必須於 PTFE 片中保持有液狀潤滑劑之狀態下實施。因此，較佳為一面將 PTFE 片之溫度保持為 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下、較佳為 60 $^{\circ}\text{C}$ 以下一面實施。

於步驟 E 中，將已去除液狀潤滑劑之 PTFE 片於其長邊方向及寬度方向上逐次延伸並多孔化。長邊方向及寬度方向上之延伸係如以往般，分別藉由利用輥之旋轉速度之不同之輥延伸法、使用拉幅機之拉幅機延伸法而實施即可。長邊方向上之延伸與寬度方向上之延伸無論先實施哪一種皆可。

步驟 E 中之延伸倍率對所得之 PTFE 多孔質膜之膜構造及膜特性造成較大之影響。步驟 E 中之延伸倍率只要根據所需之膜特性而適宜、適當地設定即可。由於適宜之延伸倍率係根據步驟 E 之前之各步驟中之壓延、延伸等之條件而發生變化，故而難以統一敘述其較佳之範圍，但通常，關於其長邊方向上之延伸倍率較佳為 2~50 倍、尤佳為 4~20 倍，關於其寬度方向上之延伸倍率較佳為 3~70 倍、尤佳為 4~30 倍。將長邊方向上之延伸（縱延伸）之倍率與寬度方向上之延伸（橫延伸）之倍率加以累計所求出之倍率、即延伸面倍率之較佳之範圍，係如上述所例示。

步驟 E 中之延伸較佳為以未達 PTFE 之熔點（327℃）之溫度，例如 60~300℃、尤其 110~150℃ 來實施。藉由步驟 E 中之延伸而促進細原纖維之生成。

於步驟 F 中，將 PTFE 多孔質膜加熱至 PTFE 之熔點以上之溫度。該加熱步驟一般被稱為「燒成」，且帶來 PTFE 多孔質片之強度之提高。燒成溫度較佳為 327~460℃。

本發明之 PTFE 多孔質膜之膜厚並無特別限制，較佳為 1 μ m~300 μ m、進而較佳為 2 μ m~50 μ m。

本發明之 PTFE 多孔質膜具有適於作為防水通氣膜之特性。以下，一面參照圖式一面對本發明之防水通氣構件之實施形態進行說明。

圖 1 所示之防水通氣構件具備：PTFE 多孔質膜 1；及固定用構件 2，其用以於應確保通氣之殼體上固定 PTFE 多孔質膜 1。固定用構件 2 係於包圍 PTFE 多孔質膜 1 之通氣區域 3 之連接區域內連接於 PTFE 多孔質膜 1。固定用構件 2 之與連接於 PTFE 多孔質膜 1 之面相反側之面，係以包圍設置於殼體之開口部之方式接合於殼體之表面，將 PTFE 多孔質膜 1 固定於殼體。於該狀態下，藉由通過殼體之開口部及通氣區域 3 內之膜 1 之空氣而確保殼體之通氣性，藉由 PTFE 多孔質膜 1 之耐水性而防止水侵入至殼體。

圖 1 係使用環形狀之固定用構件 2，但固定用構件 2 之形狀並不限定於環形狀。又，圖 1 所示之固定用構件 2 為雙面膠，但固定用構件 2 之形狀並不限定於膠帶形狀。作為固定用構件 2，亦可使用可嵌合於殼體之開口地成形之樹脂構件。

圖 2 所示之防水通氣構件具備 PTFE 多孔質膜 1 及複數個固定用構件 2a、2b。固定用構件 2a、2b 與固定用構件 2（圖 1）相同，自與膜面正交之方向觀察時具有環狀之形狀，且於 PTFE 多孔質膜 1 之兩主面上包圍通氣區域 3。該防水通氣構件適合用於例如電子機器之殼體之內部。於此種情形時，例如，固定用構件 2a 接合於配置在殼體內部之機器（例如揚聲器），固定用構件 2b 以包圍殼體之開口部

之方式接合於殼體之內面。

[實施例]

以下，藉由實施例進一步詳細說明本發明，但本發明並不限定於以下之實施例。

(實施例 1)

於 PTFE 細粉(Asahi Fluoropolymers 公司製造之「Fluon CD-123N」(SSG 為 2.155)) 100 重量份中均勻混合液狀潤滑劑(十二烷) 19 重量份，將該混合物預成形為圓桿狀。繼而，使用安裝有魚尾式模具之擠出機將該成形體擠出成片狀。擠出而成之 PTFE 片之厚度為 1.5 mm、寬度為 20 cm。

進而，使 PTFE 片通過 1 對金屬軋輥之間進行壓延。該壓延係以於壓延之前後 PTFE 片之寬度方向之長度未發生變化之方式，一面使用配置於軋輥之下游側之輥於其長邊方向上拉伸 PTFE 片一面實施。壓延所得之 PTFE 片之厚度為 0.2 mm。

繼而，使用拉幅機將經過壓延之 PTFE 片於含有液狀潤滑劑之狀態下於其寬度方向上延伸至 3 倍。其後，將經過延伸之 PTFE 片保持為 150°C 以去除液狀潤滑劑。

繼而，使用雙軸延伸機，將已去除液狀潤滑劑之 PTFE 片於 300°C 之環境中分別於長邊方向及寬度方向上各延伸至 4 倍，獲得未燒成 PTFE 多孔質膜。於去除液狀潤滑劑後實施之延伸之延伸面倍率為 16 倍。

最後，使用熱風產生爐以 380°C 燒成未燒成 PTFE 多孔質膜，獲得帶狀之 PTFE 多孔質膜。該 PTFE 多孔質膜之厚

度為 $30\ \mu\text{m}$ 。

(實施例 2)

除將於含有液狀潤滑劑之狀態下實施之寬度方向上之延伸之倍率設為 5 倍以外，與實施例 1 同樣地製作厚度為 $17\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 3)

除將於含有液狀潤滑劑之狀態下實施之寬度方向上之延伸之倍率設為 7 倍以外，與實施例 1 同樣地製作厚度為 $11\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 4)

除使用 Dupont 公司製造之「601A」、SSG2.150 作為 PTFE 細粉以外，與實施例 1 同樣地製作厚度為 $20\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 5)

除將於含有液狀潤滑劑之狀態下實施之寬度方向上之延伸之倍率設為 5 倍以外，與實施例 4 同樣地製作厚度為 $17\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 6)

除將於含有液狀潤滑劑之狀態下實施之寬度方向上之延伸之倍率設為 7 倍以外，與實施例 4 同樣地製作厚度為 $14\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 7)

除分別將已去除液狀潤滑劑之 PTFE 片之長邊方向及寬度方向上之延伸倍率設為 8 倍以外，與實施例 1 同樣地

製作厚度為 $9\mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。於該實施例中，於去除液狀潤滑劑後實施之延伸之延伸面倍率為 64 倍。

(實施例 8)

除將於含有液狀潤滑劑之狀態下實施之寬度方向上之延伸之倍率設為 5 倍以外，與實施例 7 同樣地製作厚度為 $5\mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 9)

除將於含有液狀潤滑劑之狀態下實施之寬度方向上之延伸之倍率設為 7 倍以外，與實施例 7 同樣地製作厚度為 $3\mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 10)

除分別將已去除液狀潤滑劑之 PTFE 片之長邊方向及寬度方向上之延伸倍率設為 8 倍以外，與實施例 4 同樣地製作厚度為 $6\mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 11)

除將於含有液狀潤滑劑之狀態下實施之寬度方向上之延伸之倍率設為 5 倍以外，與實施例 10 同樣地製作厚度為 $4\mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 12)

除將於含有液狀潤滑劑之狀態下實施之寬度方向上之延伸之倍率設為 7 倍以外，與實施例 10 同樣地製作厚度為 $3\mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 13)

除以壓延後之 PTFE 片之厚度成為 0.4mm 之方式調整

金屬軋輥之間隔以外，與實施例 10 同樣地製作厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。該壓延亦以於壓延之前後 PTFE 片之寬度方向之長度未發生變化之方式，一面使用配置於軋輥之下游側之輥於其長邊方向上拉伸 PTFE 片一面實施。

(實施例 14)

除使用 Daikin 公司製造之「Polyflon F-104」、SSG2.17 作為 PTFE 細粉以外，與實施例 7 同樣地製作厚度為 $30\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 15)

除將於含有液狀潤滑劑之狀態下實施之寬度方向上之延伸之倍率設為 5 倍以外，與實施例 14 同樣地製作厚度為 $3\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(實施例 16)

除將於含有液狀潤滑劑之狀態下實施之寬度方向上之延伸之倍率設為 7 倍以外，與實施例 14 同樣地製作厚度為 $2\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(比較例 1)

除省略於其寬度方向上延伸壓延後之處於含有液狀潤滑劑之狀態之 PTFE 片之步驟以外，與實施例 1 同樣地製作厚度為 $120\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(比較例 2)

除省略於其寬度方向上延伸壓延後之處於含有液狀潤滑劑之狀態之 PTFE 片之步驟以外，與實施例 4 同樣地製作厚度為 $110\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(比較例 3)

除省略於其寬度方向上延伸壓延後之處於含有液狀潤滑劑之狀態之 PTFE 片之步驟以外，與實施例 7 同樣地製作厚度為 $20\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(比較例 4)

除省略於其寬度方向上延伸壓延後之處於含有液狀潤滑劑之狀態之 PTFE 片之步驟以外，與實施例 13 同樣地製作厚度為 $50\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(比較例 5)

除省略於其寬度方向上延伸壓延後之處於含有液狀潤滑劑之狀態之 PTFE 片之步驟以外，與實施例 14 同樣地製作厚度為 $40\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。

(比較例 6)

除以壓延後之 PTFE 片之厚度成為 $0.6\ \text{mm}$ 之方式調整金屬軋輥之間隔以外，與比較例 3 同樣地製作厚度為 $60\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。該壓延亦以於壓延之前後 PTFE 片之寬度方向之長度未發生變化之方式，一面使用配置於軋輥之下游側之輥於其長邊方向上拉伸 PTFE 片一面實施。

(比較例 7)

除以壓延後之 PTFE 片之厚度成為 $0.8\ \text{mm}$ 之方式調整金屬軋輥之間隔以外，與比較例 4 同樣地製作厚度為 $80\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 多孔質膜。該壓延亦以於壓延之前後 PTFE 片之寬度方向之長度未發生變化之方式，一面使用配置於軋輥之下游側之輥於其長邊方向上拉伸 PTFE 片一面實施。

(比較例 8)

除以壓延後之 PTFE 片之厚度成為 0.4 mm 之方式調整金屬軋輥之間隔以外，與比較例 5 同樣地製作厚度為 50 μ m 之 PTFE 多孔質膜。該壓延亦以於壓延之前後 PTFE 片之寬度方向之長度未發生變化之方式，一面使用配置於軋輥之下游側之輥於其長邊方向上拉伸 PTFE 片一面實施。

(比較例 9)

於 PTFE 細粉 (Daikin 公司製造之「Polyflon F-104」，SSG 為 2.17) 100 重量份中均勻混合液狀潤滑劑 (十二烷) 19 重量份，將該混合物預成形為圓桿狀。繼而，將該成形體膏體擠出成圓桿狀。擠出而成之 PTFE 片之直徑為 44 mm。

進而，以 150 kN 壓製圓桿狀之成形體 30 分鐘製成厚度為 0.2 mm 之片，進而使其通過 1 對金屬軋輥之間進行壓延。該壓延係以於壓延之前後 PTFE 片之寬度方向之長度未發生變化之方式，一面使用配置於軋輥之下游側之輥於其長邊方向上拉伸 PTFE 片一面實施。以後係與比較例 1 同樣地獲得厚度為 80 μ m 之 PTFE 多孔質膜。

(比較例 10)

除分別將已去除液狀潤滑劑之 PTFE 片之長邊方向及寬度方向上之延伸倍率設為 4 倍以外，與比較例 5 同樣地製作厚度為 120 μ m 之 PTFE 多孔質膜。

(比較例 11)

除使用 Asahi Fluoropolymers 公司製造之「Fluon CD-1」、SSG2.20 作為 PTFE 細粉以外，藉由與實施例 7 同樣之

方法嘗試製作 PTFE 多孔質膜。然而，針對長邊方向及寬度方向分別延伸至 8 倍卻導致膜斷裂。

(比較例 12)

除使用 Asahi Fluoropolymers 公司製造之「Fluon CD-1」、SSG2.20 作為 PTFE 細粉以外，藉由與實施例 8 同樣之方法嘗試製作 PTFE 多孔質膜。然而，於含有液狀潤滑劑之狀態下於寬度方向上以 5 倍之倍率延伸卻導致膜斷裂。

對於由各實施例及比較例 1~10 獲得之 PTFE 多孔質膜測定耐水壓及通氣度。耐水壓係藉由 JIS L1092 所規定之耐水度試驗機(高壓法)而測定。又，通氣度係藉由 JIS P8117 所規定之格利試驗機而測定格利數 G [秒/100 ml]，並使用關係式(4)將 G 換算成弗雷澤數 F 。其中，對於通氣度較高之 PTFE 多孔質膜，為提高測定之精度，並非使用 100 ml 而是使用 300 ml 之空氣實施格利數之測定，並根據該結果計算出 100 ml 之空氣通過 PTFE 多孔質膜之時間，求出格利數 G 。於使用 300 ml 之空氣之情形時，將所得之值之 $1/3$ 之數值代入關係式(4)之 G 。將結果示於表 1。

將測定之耐水壓及通氣度示於圖 3。圖 3 中之○及●表示實施例，×表示比較例。又，與 E 一起賦予之數字為實施例之編號，與 C 一起賦予之數字為比較例之編號。

如圖 3 中以虛線箭頭所示，若藉由改變壓延後之厚度而使 PTFE 多孔質膜變厚，則耐水壓變高但通氣度變低。如此，由於耐水壓與通氣度通常有取捨之關係，故而難以改善該兩者。又，如圖 3 中以單點鏈線之箭頭所示，若僅將

源自模具之擠出形狀自圓桿變更為以魚尾式模具成形之片狀則通氣度反而降低。各比較例係存在於較圖 3 中以實線表示之直線靠下方 ($R < -0.1F + 0.5$)。

與各比較例對比，各實施例之 PTFE 多孔質膜雖為單層膜，但以較高之水準取得耐水性及通氣性之平衡，且被繪製於較圖 3 之直線靠上方 ($R \geq -0.1F + 0.5$)。

於實施例之中，使用標準比重為 2.16 以下之 PTFE 細粉，將步驟 C 中之延伸（濕式延伸）之倍率設定為 5.0 倍以上，將步驟 E 中之延伸（乾式延伸）之面倍率設為 50 倍以上 140 倍以下而獲得的實施例 8、9、11、12 之 PTFE 多孔質膜，顯示弗雷澤通氣度 F 為 $1 \sim 4 \text{ cm}^3/\text{秒}/\text{cm}^2$ 且耐水壓 R 為 $0.5 \sim 1 \text{ MPa}$ 之特性，從而以尤其高之水準兼顧耐水性及通氣性。

於圖 3 中，將乾式延伸之面倍率設為 16 倍（未達 50 倍）之實施例表示為組 A，將使用有標準比重為 2.17（超過 2.16）之 PTFE 細粉之實施例表示為組 B，並藉由黑圓（●）表示將濕式延伸之倍率設為 3 倍（未達 5 倍）之實施例。與該等組中所含之實施例相比，而可理解實施例 8、9、11、12 之耐水性及通氣性之平衡優異。

[表 1]

	PTFE (標準比重)	壓延後厚 度 (mm)	寬度方向濕 式延伸倍率	乾式延 伸倍率	弗雷澤通氣度 ($\text{cm}^3/\text{秒}/\text{cm}^2$)	耐水壓 (MPa)
實施例 1	CD123(2.155)	0.2	3	4×4	0.35	0.47
實施例 2	CD123(2.155)	0.2	5	4×4	0.47	0.61
實施例 3	CD123(2.155)	0.2	7	4×4	0.59	0.62
實施例 4	601A (2.150)	0.2	3	4×4	0.33	0.50
實施例 5	601A (2.150)	0.2	5	4×4	0.38	0.55
實施例 6	601A (2.150)	0.2	7	4×4	0.37	0.50
實施例 7	CD123(2.155)	0.2	3	8×8	2.05	0.43
實施例 8	CD123(2.155)	0.2	5	8×8	2.05	0.73
實施例 9	CD123(2.155)	0.2	7	8×8	2.94	0.62
實施例 10	601A (2.150)	0.2	3	8×8	0.71	0.51
實施例 11	601A (2.150)	0.2	5	8×8	1.39	0.63
實施例 12	601A (2.150)	0.2	7	8×8	1.47	0.57
實施例 13	601A (2.150)	0.4	3	8×8	0.41	0.74
實施例 14	F104 (2.17)	0.2	3	8×8	3.49	0.26
實施例 15	F104 (2.17)	0.2	5	8×8	2.94	0.38
實施例 16	F104 (2.17)	0.2	7	8×8	2.69	0.35
比較例 1	CD123(2.155)	0.2	—	4×4	0.63	0.15
比較例 2	601A (2.150)	0.2	—	4×4	0.28	0.27
比較例 3	CD123(2.155)	0.2	—	8×8	2.42	0.13
比較例 4	601A (2.150)	0.4	—	8×8	0.50	0.37
比較例 5	F104 (2.17)	0.2	—	8×8	3.14	0.10
比較例 6	CD123(2.155)	0.6	—	8×8	0.86	0.20
比較例 7	601A (2.150)	0.8	—	8×8	0.25	0.44
比較例 8	F104 (2.17)	0.4	—	8×8	2.47	0.14
比較例 9	F104 (2.17)	0.2 ^{*)}	—	4×4	2.20	0.10
比較例 10	F104 (2.17)	0.2	—	4×4	0.95	0.08
比較例 11	CD-1 (2.20)	0.2	3	8×8	(破損)	(破損)
比較例 12	CD-1 (2.20)	0.2	5	—	(破損)	(破損)

*) 比較例 9 係於擠出成圓桿狀後進行壓製而成形為 0.2 mm 之厚度。

將根據實施例 14~16 所得之 PTFE 多孔質膜之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 照片示於圖 4~圖 6。又，將根據比較例 5 所得之 SEM 照片示作圖 7。任一 SEM 照片中均紙面上下方向為長邊方向 (MD 方向)。與由以往之製造方法所得之 PTFE 多孔質膜之膜構造(圖 7)相比，圖 4~圖 6 之 PTFE

多孔質膜之膜構造的特徵在於小徑化之原纖維、小至難以判別為結節之程度之多個「結節」、及於除延伸方向以外之方向上延伸之原纖維之增加。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示本發明之防水通氣構件之一形態之剖面圖 (a) 及平面圖 (b)。

圖 2 係表示本發明之防水通氣構件之另一形態之剖面圖。

圖 3 係表示本發明之 PTFE 多孔質膜與以往之 PTFE 多孔質膜之耐水壓及通氣度之圖。

圖 4 係藉由實施例 14 而獲得之 PTFE 多孔質膜之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 照片。

圖 5 係藉由實施例 15 而獲得之 PTFE 多孔質膜之 SEM 照片。

圖 6 係藉由實施例 16 而獲得之 PTFE 多孔質膜之 SEM 照片。

圖 7 係藉由比較例 5 而獲得之 PTFE 多孔質膜之 SEM 照片。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---------|-------------------|
| 1 | 聚四氟乙烯 (PTFE) 多孔質膜 |
| 2、2a、2b | 固定用構件 |
| 3 | 通氣區域 |

七、申請專利範圍：

1. 一種聚四氟乙烯多孔質膜，其於將由弗雷澤數（Frazier number）表示之通氣度表示為 $F[\text{cm}^3/\text{秒}/\text{cm}^2]$ 、將耐水壓表示為 $R[\text{MPa}]$ 時，滿足以下關係式（1a）、（2）及（3a）：

$$1.0 \leq F \leq 4.0 \quad (1a)$$

$$0.2 \leq R \leq 1.0 \quad (2)$$

$$R \geq -0.1F + 0.6 \quad (3a);$$

此處，弗雷澤數係藉由 JIS L1096 所規定之弗雷澤形試驗機而測定之值，耐水壓係藉由 JIS L1092 所規定之耐水度試驗機（高壓法）而測定之值。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚四氟乙烯多孔質膜，其為單層膜。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚四氟乙烯多孔質膜，其進而滿足以下關係式（2a）：

$$0.5 \leq R \leq 1.0 \quad (2a)。$$

4. 一種防水通氣構件，其具備聚四氟乙烯多孔質膜、及配置於該聚四氟乙烯多孔質膜上之固定用構件，

該固定用構件於包圍該聚四氟乙烯多孔質膜之通氣區域之連接區域內連接於該聚四氟乙烯多孔質膜，

該聚四氟乙烯多孔質膜為申請專利範圍第 1 項之聚四氟乙烯多孔質膜。

八、圖式：

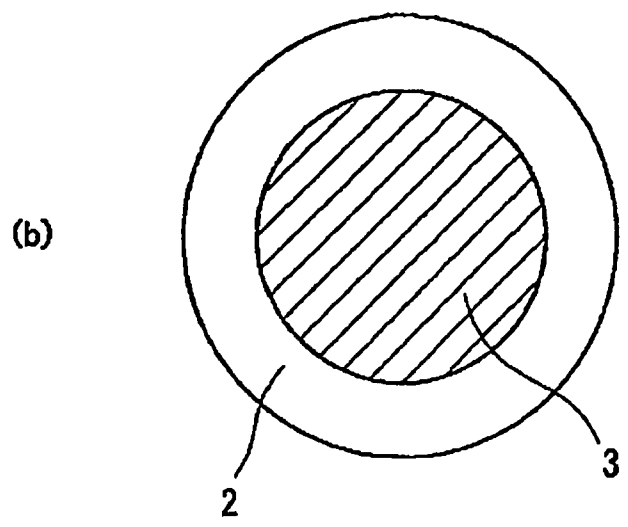
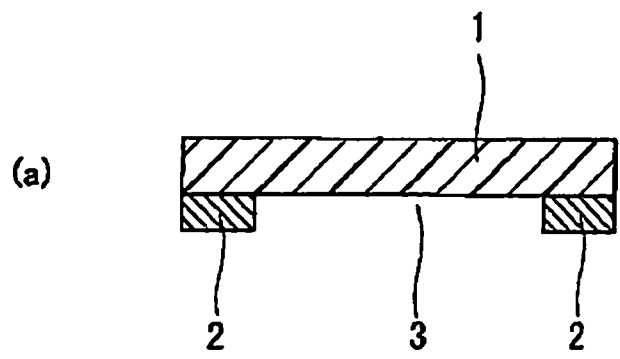


圖 1

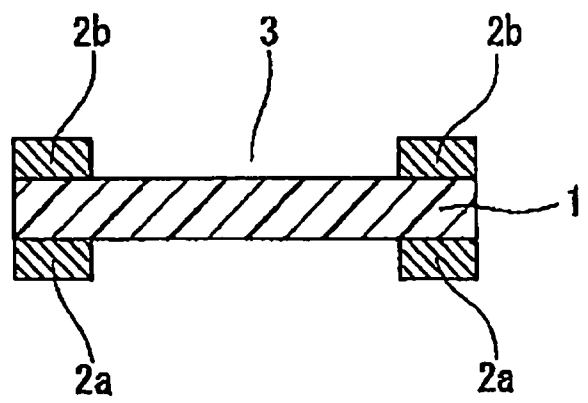
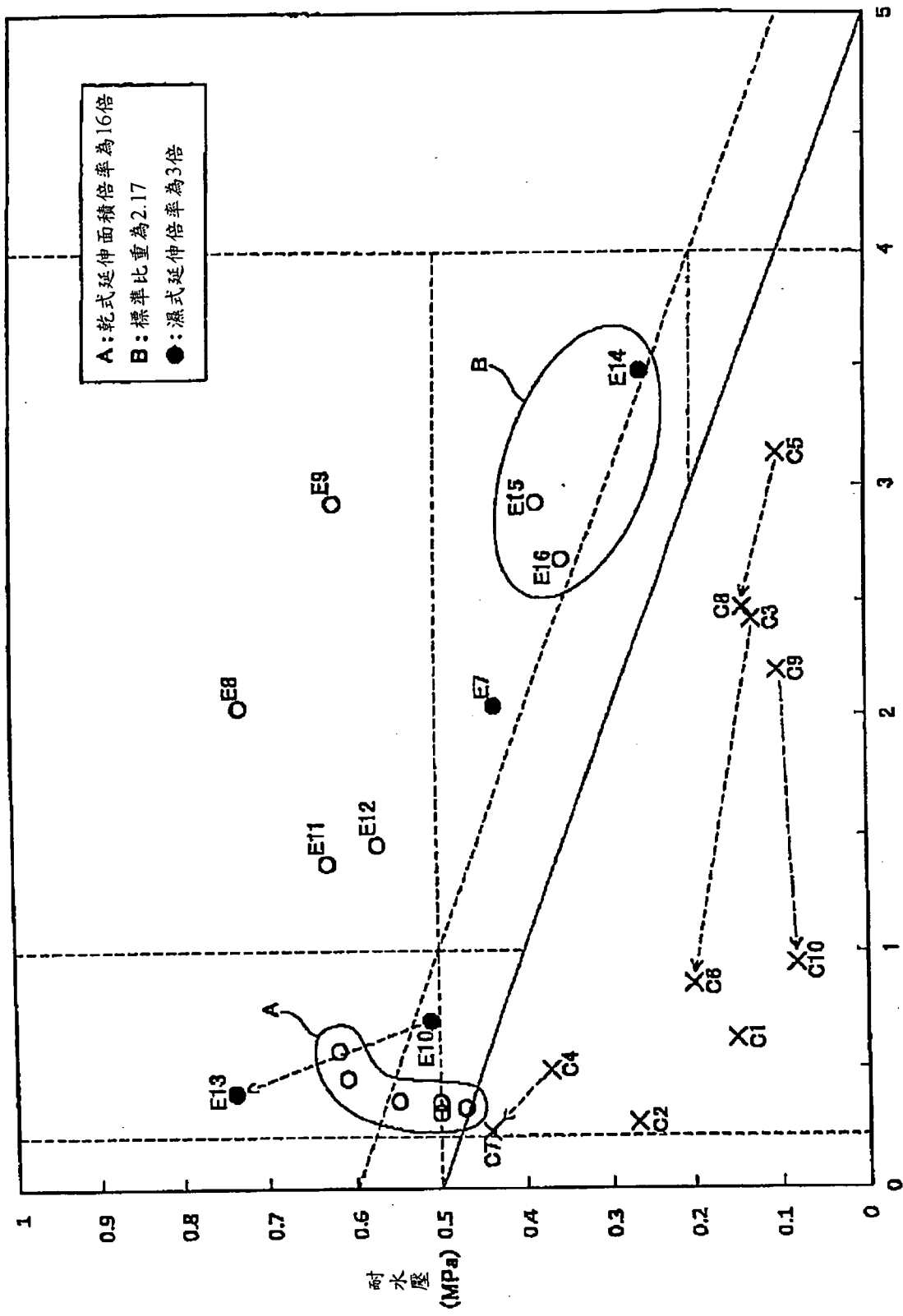


圖 2



弗雷澤通氣度 (cm³/秒/cm²)

圖3