



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0089562
 (43) 공개일자 2008년10월07일

(51) Int. Cl.
C08J 5/18 (2006.01) *C08G 63/00* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7007524
 (22) 출원일자 2008년03월28일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년03월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2006/033766
 국제출원일자 2006년08월29일
 (87) 국제공개번호 WO 2007/027715
 국제공개일자 2007년03월08일
 (30) 우선권주장
 60/712,643 2005년08월30일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 데라웨이주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마마켓 스트리트 1007
듀폰 가부시끼가이사
 일본 도쿄도 메구로꾸 시모메구로 1쵸메 8-1 아르
 꼬타워
유니티카 가부시끼가이사
 일본 660 효고켄 아마가사끼시 히가시혼마찌 1쵸
 메 50반지
 (72) 발명자
스즈끼, 히로코
 일본 216-006 가나가와켄 가와사끼시 미야모리꾸
 쓰찌하시 2-3-2
마쯔이, 노리카즈
 일본 610-0121 교토후 조요시 데라다후꾸로지리
 26-2
미야케, 무네히로
 일본 611-0021 교토후 우기시 우지까게야마 파데
 시온 우지오구라-509 30-1
 (74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 연신 처리를 실시하였으며, 50% 신장될 경우 인장 세트율이 약 10% 이하인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름에 관한 것이다. 또한, 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 그리고, 섬유 직물에 적층된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 포함하는 투습성 방수 직물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

에스테르 결합에 의하여 헤드-투-테일로 결합된 복수의 반복 장쇄 에스테르 단위(I) 및 단쇄 에스테르 단위(II)를 갖는 1 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머를 포함하는 폴리에스테르 블록 공중합체를 포함하며, 연신 처리를 실시하였으며, 잔류 변형율이 10% 이하인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 투습도가 약 300 g/m² · 24 h 이상인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 인장 강도가 약 30 MPa 이상이고, 내찢림강도가 약 150 N/mm 이상인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 코폴리에테르에스테르 엘라스토머는 평균 직경이 약 1.0 내지 약 7.0 μm인 유기 또는 무기 입자 약 0.2 내지 약 3.0 중량%를 포함하는 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 코폴리에테르에스테르는 약 0.01 내지 약 2.0 중량%의 1 이상의 지방족 산 아미드를 포함하는 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름.

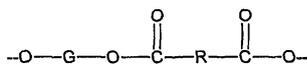
청구항 6

제4항에 있어서, 상기 유기 또는 무기 입자는 구형 또는 회전타원체형 입자인 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름.

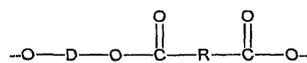
청구항 7

제1항에 있어서, 상기 장쇄 에스테르 단위(I)는 하기 화학식 i로 나타내며, 상기 단쇄 에스테르 단위(II)는 하기 화학식 ii로 나타내며; 상기 코폴리에테르에스테르(들)는 약 25 내지 약 80 중량%의 단쇄 에스테르 단위를 포함하는 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름:

화학식 i



화학식 ii



상기 화학식에서, G는 수평균 분자량이 약 400 내지 약 4,000인 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜로부터 말단 히드록실기의 제거후 잔존하는 2가 라디칼이고; R은 분자량이 약 300 미만인 디카르복실산으로부터 말단 카르복실기의 제거후 잔존하는 2가 라디칼이며; D는 분자량이 약 250 미만인 디올로부터 말단 히드록실기의 제거후 잔존하는 2가 라디칼이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 G는 G의 총 중량을 기준으로 하여 약 10 내지 약 80 중량%의 폴리(에틸렌 옥시드) 단위를 포함하는 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 단쇄 에스테르 단위(II)는 부틸렌 테레프탈레이트 단위인 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름.

청구항 10

에스테르 결합에 의하여 헤드-투-테일로 결합된 복수의 반복 장쇄 에스테르 단위(I) 및 단쇄 에스테르 단위(II)를 갖는 1 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머를 포함하는 폴리에스테르 블록 공중합체를 평균 입자 크기가 약 1.0 내지 약 7.0 μm 인 유기 또는 무기 입자 약 0.2 내지 약 3.0 중량% 및 지방족 산 아마이드 약 0.01 내지 약 2.0 중량%와 배합하는 단계;

상기 생성된 블렌드를 시이트 형태로 성형하는 단계; 및

생성된 미연신 시이트에 연신 처리를 실시하여 상기 시이트를 인장 세트율이 약 10% 이하이며, 투습도가 약 300 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상인 필름으로 전환시키는 단계를 포함하는, 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제조 방법.

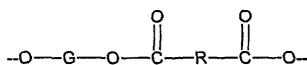
청구항 11

제10항에 있어서, 상기 유기 또는 무기 입자는 비-무정형 입자인 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제조 방법.

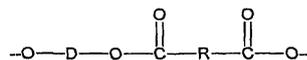
청구항 12

제10항에 있어서, 상기 장쇄 에스테르 단위(I)는 하기 화학식 i로 나타내며, 상기 단쇄 에스테르 단위(II)는 하기 화학식 ii로 나타내며; 상기 코폴리에테르에스테르(들)는 약 25 내지 약 80 중량%의 단쇄 에스테르 단위를 포함하는 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제조 방법:

화학식 i



화학식 ii



상기 화학식에서, G는 수평균 분자량이 약 400 내지 약 4,000인 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜로부터 말단 히드록실기의 제거후 잔존하는 2가 라디칼이고; R은 분자량이 약 300 미만인 디카르복실산으로부터 말단 카르복실기의 제거후 잔존하는 2가 라디칼이며; D는 분자량이 약 250 미만인 디올로부터 말단 히드록실기의 제거후 잔존하는 2가 라디칼이다.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 G는 G의 총 중량을 기준으로 하여 약 10 내지 약 80 중량%의 폴리(에틸렌 옥시드) 단위를 포함하는 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 단쇄 에스테르 단위(II)는 부틸렌 테레프탈레이트 단위인 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 연신 처리는 텐터형 연신기를 사용하는 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 텐터형 연신기는 동시 이축 연신기인 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제

조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 필름 대 미연신 시이트의 면적비는 약 5:1 내지 25:1인 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 미연신 시이트는, 클립 그룹이 온도 T_E 및 연신 온도 T_C 에서 유지되도록 텐터 클립 그룹을 갖는 텐터 연신기로 연신되는 것인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제조 방법:

$$(T_C - 20) \leq T_E \leq (T_C + 20).$$

청구항 19

에스테르 결합에 의하여 헤드-투-테일로 결합된 복수의 반복 장쇄 에스테르 단위(I) 및 단쇄 에스테르 단위(II)를 갖는 1 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머를 포함하는 폴리에스테르 블록 공중합체를 포함하며, 연신 처리를 실시하였으며, 투습도가 약 $300 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상인 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름.

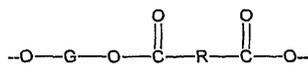
청구항 20

적어도 단축 방향으로 연신 처리되고, 인장 강도는 약 30 MPa 이상이고, 내찢림강도는 약 $150 \text{ N}/\mu\text{m}$ 이상이며, 50% 신장시 인장 세트율은 약 10% 이하이며, 투습도는 약 $300 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상인 것인 폴리에스테르계 엘라스토머 필름 및 이에 적층된 섬유 직물을 포함하며, 상기 공중합체는 에스테르 결합에 의하여 헤드-투-테일로 결합된 복수의 반복 장쇄 에스테르 단위(I) 및 단쇄 에스테르 단위(II)를 갖는 1 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머를 포함하는 것인 투습성 방수 직물.

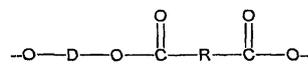
청구항 21

제19항에 있어서, 상기 장쇄 에스테르 단위(I)는 하기 화학식 i로 나타내며, 상기 단쇄 에스테르 단위(II)는 하기 화학식 ii로 나타내며; 상기 코폴리에테르에스테르(들)는 약 25 내지 약 80 중량%의 단쇄 에스테르 단위를 포함하는 것인 투습성 방수 직물:

화학식 i



화학식 ii



상기 화학식에서, G는 수평균 분자량이 약 400 내지 약 4,000인 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜로부터 말단 히드록실기의 제거 후 잔존하는 2가 라디칼이고; R은 분자량이 약 300 미만인 디카르복실산으로부터 말단 카르복실기의 제거 후 잔존하는 2가 라디칼이며; D는 분자량이 약 250 미만인 디올로부터 말단 히드록실기의 제거 후 잔존하는 2가 라디칼이다.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 G는 G의 총 중량을 기준으로 하여 약 10 내지 약 80 중량%의 폴리(에틸렌 옥시드) 단위를 포함하는 것인 투습성 방수 직물.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 단쇄 에스테르 단위(II)는 부틸렌 테레프탈레이트 단위인 것인 투습성 방수 직물.

청구항 24

제20항에 있어서, 100 회의 세탁후 내수도성(hydrostatic resistance)이 90% 이상인 투습성 방수 직물.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름 및 이의 제조 방법, 특히 연신 처리를 실시하고, 우수한 기계적 성질, 블로킹 방지 성질 및 투습성을 갖는 폴리에스테르계 엘라스토머 필름; 이의 제조 방법에 관한 것이며; 특히 의복 소재, 홈 인테리어 소재, 지붕 바탕재 소재, 보건의료 소재, 농업용 물질 등에서 사용할 수 있는 비-다공성 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 의복 소재, 홈 인테리어 소재, 보건의료 소재 및 농업용 물질을 위한 방수 및 투습성 물질에 대한 수요가 존재하고 있다. 이러한 소재는 액체 물, 예컨대 우수 등의 외부로부터의 침투를 동시에 최소화하면서 발한 또는 이슬 맺힘에 의하여 야기되는 끈적거림 및 축축한 느낌을 억제하여 착용감을 개선시킨다.
- <3> 일본 특허 출원 공개 S58-144178에 개시된 바와 같이 투습성을 부여하기 위한 처리는 예를 들면 섬유 직물을 친수성 수지, 예컨대 폴리우레탄 수지, 폴리아미노산 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지 등으로 코팅하기 위하여 사용되어 왔었다. 그러나, 이러한 유형의 접근은 장기간 사용시 세탁 내성 및 투습성 저하의 문제점을 갖는다.
- <4> 또한, 플루오로수지 다공성 필름 및 미공성 폴리우레탄계 수지 유형의 필름은 의복 및 공업용 소재에서의 고 투습성 소재로서 사용되고 있다. 이러한 다공성 필름은 연신 또는 레이저 처리에 의한 공극 생성을 요구하고 있다. 예를 들면 일본 특허 출원 공개 S63-21647에는 주로 플루오로수지로 이루어진 다공성 필름이 제안되어 있으며; 일본 특허 출원 공개 H4-300823에는 고무 탄성을 갖는 중합체, 예컨대 폴리우레탄으로 이루어진 미공성 필름이 제안되어 있다. 그러나, 이러한 절차는 거의 다공성 제품을 생성하는데 있어서, 공극 생성의 제조 비용이 높을 뿐 아니라, 투습도를 증가시키고자 할 경우 이와 같은 공극 생성을 조절하는데 곤란성을 겪으며, 그리하여 외부로부터의 액체 물 투과를 방지할 수 있는 능력에 불리한 영향을 미쳐서 방수성이 저하된다. 게다가, 이러한 수지는 연소중에 유해한 기체를 발생한다는 점에서 불충분하며, 이는 환경에 해로운 문제가 된다.
- <5> 미연신 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 고 투습성 비-다공성 필름의 예가 된다. 예를 들면 일본 특허 출원 공개 H10-258484에는 상기 소재를 몰드 이형 지지체에 코팅하여 폴리우레탄 수지 층을 엘라스토머 층에 적층시켜 얻은 필름이 제안되어 있다. 그러나, 이러한 접근법의 문제점은 직물 등으로의 적층 전 또는 후 몰드 이형 지지체를 박리 제거하여야만 한다는 점이다. 게다가, 일본 특허 출원 공개 H11-48417, 일본 특허 출원 공개 H11-170461, 일본 특허 출원 공개 2002-337294 및 일본 특허 출원 공개 2003-49492에는 폴리에스테르계 엘라스토머 수지를 섬유 직물에 직접 용융 압출시켜 생성된 투습성 방수 직물이 제안되어 있다. 그러나, 이의 고무 탄성으로 인하여, 미연신 필름은 재봉틀 니들로 구멍을 만들 경우, 니들이 필름에 달라붙거나, 또는 직물로 만든 의복을 착용하고자 할 경우 착용자에게 의복이 감기게 되는 기계적 가공중의 문제점을 겪게 된다.
- <6> 일본 특허 출원 공개 H11-166045에는 1 내지 30 중량%의 폴리테트라메틸렌옥시드 글리콜이 혼입된 폴리에스테르 필름이 제안되어 있으며, 일본 특허 출원 공개 2001-158071 및 일본 특허 출원 공개 2001-172409에는 5 내지 30 중량%의 폴리테트라메틸렌옥시드 글리콜을 혼입시켜 얻은 폴리에스테르 필름이 제안되어 있다. 그러나, 이들 필름은 충분한 투습성을 나타내지는 않는다.
- <7> 일본 특허 출원 공개 H2-20425에는 20 중량% 이하의 혼입된 에틸렌 옥시드 단위로 이루어진 소수성 층 및 25 내지 68 중량%의 혼입된 에틸렌 옥시드 단위로 이루어진 친수성 층을 포함하고, 특정의 수증기 투과율을 갖는 필름이 제안되어 있다. 그러나, 이러한 필름은 필름 탄성 회복이 결핍된 높은 잔류 변형율을 갖는다. 따라서, 이러한 필름을 의복 소재로서 사용하고자 하는 섬유 직물에 적층시킬 경우, 팔꿈치 부근에서의 잦은 굽힘을 비롯한 반복된 높은 연신 작용후 이의 초기 형상으로 복구되지 못하며, 그리하여 연신된 상태로 남게 되어 필름 늘어짐 또는 주름 및 궁극적으로는 섬유 직물로부터의 탈리를 초래하며; 게다가, 필름이 연신되지 않기 때문에, 절대적 기계적 성질이 불충분하여 직물과 조합될 경우 예를 들면 정수압 내성(hydrostatic pressure resistance) 및 세탁 내성과 관련된 문제점을 갖는다.
- <8> 일본 특허 제3083136호에는 특정의 탄소/산소 원자비를 갖는 소프트 세그먼트 50 내지 80%가 혼입된 폴리에스테르 수지 조성물이 제안되어 있다. 그러나, 이러한 수지 조성물은 응집성이 커서 작동 가능성에서의 상당한 열

화, 예컨대 필름 블록킹에 대한 높은 경향의 문제점을 야기한다. 이 문헌의 실시예에서 설명한 바와 같이, 미연신 필름은 절대적 기계적 성질이 불충분하여 직물과 조합시 정수압 내성 및 세탁 내성에 문제점이 있다. 이 문헌에는 수지를 연신시켜 얻은 필름이 기재되어 있으나, 이는 텐터 연신기를 연신에 사용할 경우, 연신 조작이 매우 곤란하며, 생산성이 불량하며, 매우 낮은 연신비만이 가능한 문제점을 갖는다. 낮은 연신비에서 얻은 필름은 미연신 필름이어서 불충분하며, 높은 인장 세트율 및/또는 불충분한 절대적 기계적 성질의 문제점 모두를 갖는다.

<9> 그러므로, 미연신 폴리에스테르계 엘라스토머 필름과 관련된 상기 문제점을 해결하기 위하여 이와 같은 유형의 미연신 필름을 연신시키는 것을 고려할 수 있다. 그러나, 폴리에스테르계 엘라스토머는 매우 강한 탄성 회복을 나타내어 단축 또는 이축 연신된 필름을 생성하는 것이 곤란하게 되며, 이와 같은 연신된 필름을 제조하려는 시도가 이루어지지 않았다. 즉, 엘라스토머의 낮은 유리 전이 온도로 인하여, 스크래치 또는 연신 롤로의 점착이 없고, 최소의 연신 불규칙성을 갖는 롤 연신에 의하여 연신된 필름을 생성하는데 있어서의 기술적 문제점이 존재하였다. 이러한 문제점은 우선 폴리에스테르계 엘라스토머를 또다른 폴리에스테르 층에 적층시킨 후 연신시키는, 예를 들면 일본 특허 출원 공개 2002-219774에 기재된 바와 같은 방법을 사용하여 상기의 문제점을 회피하였다. 따라서, 연신된 필름을 폴리에스테르계 엘라스토머 층으로부터 단독으로 생성하는 것은 곤란하였다.

<10> 본 발명의 목적은 상기의 문제점을 해소하며, 우수한 투습성, 기계적 성질, 예컨대 잔류 변형율, 내찢림강도(piercing resistance) 등, 낮은 인장 세트율, 및 제조중의 우수한 취급 가능성을 갖는 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 제조하고자 하는 것이다.

<11> 발명의 개요

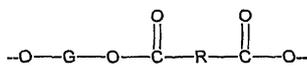
<12> 에스테르 결합에 의하여 헤드-투-테일로 결합된 복수의 반복 장쇄 에스테르 단위(I) 및 단쇄 에스테르 단위(II)를 갖는 1 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머를 포함하는 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름이 개시되어 있으며, 이를 청구하고자 하며, 여기서 상기 필름에 연신 처리를 실시하며, 50% 신장시 인장 세트율은 약 10% 이하가 된다.

<13> 본 발명의 필름은 유기 및/또는 무기 입자 및/또는 1 이상의 지방족 산 아미드를 더 포함할 수 있다. 추가로, 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 제조 방법, 및 섬유 직물이 적층된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 포함하는 투습성 방수 직물이 개시되어 있다.

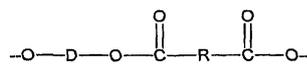
발명의 상세한 설명

<14> 이하에서, 본 발명을 구체적으로 설명하고자 한다. 사용한 폴리에스테르계 엘라스토머는 폴리에스테르 블록 공중합체를 포함하며, 상기 공중합체는 에스테르 결합에 의하여 헤드-투-테일로 결합된 복수의 반복 장쇄 에스테르 단위(I)(하기 화학식 i로 나타냄) 및 단쇄 에스테르 단위(II)(하기 화학식 ii로 나타냄)를 갖는 1 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머를 포함하며, 여기서 상기 필름에 연신 처리를 실시하며, 상기 장쇄 에스테르 단위(I)는 소프트 세그먼트로 이루어지며, 상기 단쇄 에스테르 단위(II)는 하드 세그먼트로 이루어지며, 상기 코폴리에테르에스테르(들)는 약 25 내지 약 80 중량%의 단쇄 에스테르 단위를 포함한다:

<15> 화학식 i



<17> 화학식 ii



<19> 화학식 i 및 화학식 ii에서, G는 평균 분자량이 약 400 내지 약 4,000인 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜로부터 말단 히드록실기를 제거한 후 잔존하는 2가 라디칼이고, 여기서 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜에 의하여 상기 1 이상의 코폴리에테르에스테르에 혼입된 에틸렌 옥시드 기의 함량은 코폴리에테르에스테르(들)의 총 중량을 기준으로 하여 약 20 내지 약 68 중량%, 바람직하게는 약 25 내지 약 68 중량%이며; R은 분자량이 약 300 미만인 디카르복실산으로부터 카르복실기를 제거한 후 잔존하는 2가 라디칼이며; D는 분자량이 약 250 미만인 디올로부터 히드록실기를 제거한 후 잔존하는 2가 라디칼이다.

- <20> 폴리에스테르계 엘라스토머는 1 이상의 방향족 디카르복실산 또는 이의 에스테르 유도체 및 1 이상의 지방족 디올로부터 생성되는 것이 바람직하다.
- <21> 방향족 디카르복실산의 바람직한 예로는 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 5-나트륨 살포이소프탈산 등이 있다. 방향족 디카르복실산 성분의 부분은 지방족 디카르복실산, 예컨대 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 세바스산, 아젤라산산, 도데칸 디카르복실산, 이량체 산, 말레산 무수물, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 시클로헥산 디카르복실산 등, 또는 히드록시 카르복실산, 예컨대 4-히드록시벤조산, ϵ -카프롤락톤, 락트산 등으로 대체될 수 있다.
- <22> 지방족 디올의 바람직한 예로는 지방족 디올, 예컨대 1,4-부탄디올, 에틸렌 글리콜, 트리메틸렌 글리콜, 펜타메틸렌 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜 등, 지환족 디올, 예컨대 1,4-시클로헥산 디메탄올 등이 있다. 지방족 디올의 부분은 방향족 디올, 예컨대 크실릴렌 글리콜 등으로 대체될 수 있다.
- <23> 하드 세그먼트는 상기 디카르복실 및 디올 성분으로부터 유도된 폴리에스테르 또는, 이들 디카르복실 및 디올 성분중 2 이상의 조합으로부터의 공중합된 폴리에스테르가 될 수 있다.
- <24> 단쇄 에스테르 단위(II)의 함량은 코폴리에테르에스테르 중량의 약 25 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 약 60 중량%이다. 약 25 중량% 미만의 단쇄 에스테르 단위(II)의 레벨은 결정화 속도를 실질적으로 느리게 할 수 있으며, 코폴리에테르에스테르의 점착성이 너무 커서 용이하게 취급되지 못하게 할 수 있다. 약 80 중량% 초과 레벨은 코폴리에테르가 너무 딱딱해서 적절하게 사용될 수 없게 할 수 있다.
- <25> 특히, 생성된 수지에 대한 결정화도의 보유를 최적화시키기 위하여 무정형 성분의 소프트 세그먼트로 공중합화시킬 경우, 하드 세그먼트는 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트 및 1,4-부탄 디올로부터 형성된 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)인 것이 바람직하다.
- <26> 장쇄 에스테르 단위(I)는 분자량이 300 미만인 디카르복실산 성분(R) 및 수평균 분자량이 400 내지 4,000인 폴리(알킬렌옥시드) 글리콜(G)을 포함하는 것이 바람직하다.
- <27> 또한, 단쇄 에스테르 단위(II)에 사용하기에 적절한 디카르복실산은 디카르복실산 성분(R)에 사용될 수 있다.
- <28> 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜 성분(G)의 예로는 지방족 폴리에테르 단위, 특히 폴리(에틸렌 옥시드)글리콜, 폴리(프로필렌 옥시드)글리콜, 폴리(테트라메틸렌 옥시드)글리콜, 폴리(헥사메틸렌 옥시드)글리콜, 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 공중합체, 에틸렌 옥시드/테트라메틸렌 옥시드 공중합체 등이 있다. 특히, 필름 투습성을 부여하기 위하여, 탄소/산소 원자비가 4 이하인 지방족 폴리에테르 성분, 예컨대 폴리(에틸렌 옥시드)글리콜, 폴리(프로필렌 옥시드)글리콜, 폴리(테트라메틸렌 옥시드)글리콜 등이 바람직하다. 또한, 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜은 지방족 폴리에스테르 성분이 이에 첨가될 수 있다. 지방족 폴리에스테르 성분은 폴리(ϵ -카프롤락톤), 폴리(부틸렌 아디페이트), 폴리(에난토락톤), 폴리(에틸렌 아디페이트) 등을 들 수 있다.
- <29> 성분 G는 성분 G의 총 중량을 기준으로 하여 0 내지 100 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 100 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 80 중량%, 더 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 80 중량%의 폴리(에틸렌 옥시드) 단위를 포함할 수 있다.
- <30> 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜은 70 중량% 이상의 글리콜 성분의 탄소 원자 대 산소 원자의 비가 2.0:1 내지 0.4:1 인 글리콜인 것이 바람직한 1 이상의 글리콜이 될 수 있다. 2.4:1을 초과하는 탄소 대 산소 원자의 비는 투습도를 감소시킬 수 있다.
- <31> 폴리에스테르 블록 공중합체는 임의의 공지의 방법에 의하여 제조될 수 있다. 이의 예로는 (1) 촉매의 존재하에서 방향족 디카르복실산, 지방족 디올 및 소프트 세그먼트 성분의 저급 알콜 디에스테르에 에스테르 교환 반응을 실시하고, 생성된 반응 생성물을 축중합시키고; (2) 촉매의 존재하에 방향족 디카르복실산, 지방족 디올, 및 소프트 세그먼트 성분에 에스테르화 반응을 실시하고, 생성된 반응 생성물을 축중합시키고; (3) 소프트 세그먼트 성분을 하드 세그먼트 성분에 첨가하고, 여기서 상기 성분은 에스테르 교환을 통하여 랜덤화될 수 있으며; 및 (4) 하드 세그먼트를 소프트 세그먼트에 선택 결합체를 통하여 결합시키는 것 등이 있다.
- <32> 폴리에스테르계 엘라스토머는 단일의 유형 또는, 수개의 중합체 유형의 혼합물이 될 수 있다. 예를 들면 사용하는 폴리에스테르는 하기에서 설명하는 코폴리에테르에스테르 엘라스토머, 예컨대 이. 아이. 듀폰 드 네무아즈 앤 컴퍼니로부터 상표명 "Hytre1"(등록상표)로 시판되는 중합체 또는, 2 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머의 혼합물 등이 있다.

- <33> 유기 또는 무기 입자는 본 발명의 엘라스토머 필름에 첨가하여 블로킹 방지 성질을 개선시킬 수 있다. 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 평균 입자 크기가 약 1.0 내지 약 7.0 μm , 바람직하게는 약 1.5 내지 약 5.0 μm , 더욱 바람직하게는 약 2.0 내지 약 4.5 μm 인 유기 또는 무기 입자를 약 0.2 내지 약 5.0 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 3.0 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.8 내지 약 2.5 중량% 포함한다. 평균 입자 크기가 약 1.0 μm 미만인 입자는 필름의 표면에서의 돌출물을 생성하기에는 불충분한 능력을 지닐 수 있으며, 이는 충분한 블로킹 방지 성질을 얻기에는 곤란하다. 평균 입자 크기가 약 7.0 μm 를 초과하는 입자는 필름으로부터 벗겨지는 경향이 있거나 또는, 텐터형 연신 방법에 의하여 연신시킬 경우 중합체 및 입자 사이의 계면에서 생성된 공극 때문에 필름이 파단되는 경향을 지니며, 이는 생산성을 저하시킨다. 첨가된 유기 또는 무기 입자의 함량을 고려하여, 약 0.2 중량% 미만(필름의 중량을 기준으로 하여)의 레벨은 충분한 블로킹 방지 성질을 제공하지 못하며; 약 3.0 중량%를 초과하는 레벨은 필름이 파단되도록 하는 경향을 갖는다. 무기 입자의 적절한 예로는 실리카, 알루미늄, 탄산칼슘, 인산칼슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 유리 비이드, 카올리나이트, 할로이사이트, 탈크, 점토, 운모, 스�멕타이트, 버미큘라이트 등이 있다. 유기 입자의 적절한 예로는 가교된 폴리메틸 메타크릴레이트 수지, 벤조구아나민-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 저 분자량 폴리에틸렌 등이 있다. 이들은 단독으로 또는 2 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- <34> 유기 또는 무기 입자는 예를 들면 전자 현미경으로 관찰시 구형 또는 회전타원체형인 것이 바람직하다. 이러한 입자 형상을 사용하면, 필름에서의 입자의 분산이 크게 개선되며, 그 결과 연신중의 필름의 파단은 감소될 수 있다. 비-구형 또는 회전타원체형 입자를 사용할 경우, 입자 크기 분포는 종종 균일하지 않다. 생성된 응집물은 단일의 입자 직경보다 수배 더 큰 입자 크기를 지닐 수 있으며, 텐터 연신 방법에 의하여 연신시킬 경우 파단을 초래하여 생산성을 저하시킨다. 유기 또는 무기 입자는 실란 커플링 등으로 처리한 표면이 될 수 있다.
- <35> 본 발명의 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 바람직하게는 약 0.01 내지 약 2.0 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.05 내지 약 1.0 중량%, 더 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.5 중량%의 지방족 산 아미드를 포함하며, 상기 중량%는 폴리에스테르계 엘라스토머 및 지방족 산 아미드의 중량을 기준으로 한다. 첨가한 지방족 아미드의 함량이 약 0.01 중량% 미만인 경우, 필름을 제조하는 것이 실질적으로 곤란하게 되는데, 이는 폴리에스테르 엘라스토머를 압출기로부터 용융 압출시키고, 급냉을 위하여 냉각 드럼과 접촉시킬 경우, 필름은 냉각 드럼으로부터 용이하게 이형되지 않으며, 시간이 경과함에 따라 냉각 드럼 주위를 둘러싸게 된다. 지방족 산 아미드의 함량이 약 2.0 중량%를 초과할 경우, 불필요하게 과량이 될 뿐 아니라, 종종 생산중에 지방족 산 아미드가 롤에 부착되어 특히 필름이 용융 압출된 후 냉각 드럼에 부착될 수 있다.
- <36> 바람직한 지방족 아미드는 C_{12} - C_{30} 포화 1차 아미드, 포화 2차 아미드 및 포화 3차 아미드. 특히 라우르아미드, 미리스트아미드, 팔미트아미드, 스테아르아미드, 아라키드아미드, 베헨아미드; 비스아미드, 예컨대 에틸렌비스스테아르아미드, 에틸렌비스베헨아미드, 메틸렌비스스테아르아미드, 메틸렌비스베헨아미드 등이다. 입수가 용이하며 저렴한 스테아르아미드, 에틸렌비스스테아르아미드, 에틸렌비스베헨아미드 등이 특히 바람직하다.
- <37> 필요할 경우, 본 발명의 투습성 폴리에스테르 엘라스토머 필름은 상기 유기 또는 무기 및 지방족 산 아미드 이외에, 윤활제와 조합하여 추가로 임의로 배합될 수 있다. 윤활제의 예로는 불포화 산 아미드, 예컨대 에루카미드, 에틸렌비스에루카미드, 에틸렌 비스올레아미드 등; 지방족 탄화수소 화합물, 예컨대 액체 파라핀, 천연 파라핀, 합성 파라핀 등; 지방족 산, 예컨대 스테아르산, 라우르산, 히드록시 스테아르산, 경화 피마자유 등; 금속 비누, 또는 C_{12} - C_{30} 지방족 산의 금속 염, 예컨대 스테아르산칼슘, 스테아르산알루미늄, 스테아르산마그네슘 등; 다가 알콜의 지방족 산 에스테르, 예컨대 글리세린 지방족 산 에스테르, 소르비탄 지방족 산 에스테르 등; 장쇄 에스테르 왁스, 예컨대 부틸 스테아레이트 에스테르, 몬탄산 왁스 등이 있다. 이들은 단독으로 또는 2 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- <38> 유기 또는 무기 입자 및/또는 지방족 산 아미드 및 기타의 첨가제는 폴리에스테르 엘라스토머종의 첨가제의 마스터배치를 생성하거나 또는 이를 폴리에스테르 엘라스토머의 중합중에 첨가하는 것을 비롯한 당업계에서 공지된 임의의 적절한 방법에 의하여 폴리에스테르 엘라스토머에 첨가될 수 있다.
- <39> 본 발명의 투습성 폴리에스테르 엘라스토머 필름은 각종 첨가제, 예컨대 산화방지제, UV 흡수제, 열 안정화제, 난연제, 무기 첨가제, 대전방지제, 안료, 풍화방지제 등을 임의로 포함할 수 있다.
- <40> 본 발명의 필름은 예를 들면 유기 또는 무기 입자 및 지방족 산 아미드를 폴리에스테르 공중합체에 첨가하여 생성된 마스터배치 및 펠렛화 폴리에스테르 블록 공중합체를 압출기에 공급하고, 약 180 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열 및 용융시키고, T 다이에서 시이트 형태로 압출시키고, 급냉을 위하여 28 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도로, 정전 주조 공정

에 의하여, 조절된 냉각 드럼과 밀접하게 접촉되도록 한 후, 생성된 미연신 시이트를 소정의 두께로 텐터형 연신 방법에 의하여 적어도 단축 연신시켜 생성할 수 있다.

- <41> 텐터형 연신 방법은 텐터형 연신기를 사용하여 실시한다. 필름의 통상의 제조에 널리 사용되는 상기 연신기는 예열기, 연신기, 열 경화 구역 및 이완 구역을 포함하며, 여기서 가열은 일반적으로 고온의 공기에 의하여 실시하며, 시이트 가장자리가 클립으로 조여 있는 시이트를 각각의 구역에 통과시킨다. 본 발명에서, 횡방향으로 폭이 최소 500 mm인 생성물을 연속적으로 생성할 수 있는 장치를 사용할 수 있다. 텐터형 연신 공정에서, 종방향 및 횡방향 모두로 동시에 연신시키기 위하여 동시 이축 텐터형 연신기를 사용하는 동시 이축 연신 방법을 사용할 수 있다. 또는, 롤 가열 또는 적외선 가열, 종방향으로 상이한 원주 속도를 갖는 2 이상의 롤을 사용한 롤-연신에 이어서 텐터형 횡 연신기를 사용한 연신에 의하여 미연신 시이트를 가열하는 순차 연신 방법을 사용할 수 있다. 더 우수한 생산성에 특히 바람직한 것은 넓은 범위의 연신 비를 조절하고, 높은 연신비로 연신시키도록 하는 텐터형 동시 이축 연신 방법이다. 텐터형 동시 이축 연신 방법을 사용하면, 미연신 시이트는 종방향 또는 횡방향으로 1 내지 3의 연신비로 예비연신 처리한 후, 텐터형 동시 이축 연신기상에서 이축 연신 처리할 수 있다.
- <42> 통상적으로, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드 수지 등의 연신된 필름의 경우, 연신비가 높을수록, 수증기 투과율이 더 낮지만, 연신된 폴리에스테르 블록 공중합체 필름의 경우, 높은 연신비로 연신시킬 때조차 투습도는 실질적으로 감소되지 않았다. 본 발명에서 바람직한 면적 연신비는 연신 방법에 따라 상이하며, 약 5:1 내지 약 25:1, 더욱 바람직하게는 약 7:1 내지 약 16:1이다. 약 5:1보다 낮은 비는 충분한 기계적 성질을 갖는 필름을 제공하는 것을 실패할 수 있으며, 그래서, 생성된 필름을 직물에 적층시켜 의복 소재로 생성할 경우, 더 낮은 정수압 내성을 갖게 된다. 반대로, 약 25:1을 초과하는 비는 연신중에 더욱 실질적인 필름 파손을 초래하게 되어 생산성에 문제를 야기할 수 있다.
- <43> 텐터형 연신기는 대부분 취입 고온 공기로 시이트를 가열시키는 것을 요구하며, 시이트 온도는 방사 온도계(예를 들면 Model IT-550, 호리바 세이사쿠쇼 컴퍼니의 제품)로 측정한다. 시이트 온도는 소정의 연신 온도 T_c 가 되도록 조절한다. 사용한 폴리에스테르 블록 공중합체의 조성에 따라 상이할 수 있는 연신 온도 T_c 는 통상적으로 약 0°C 내지 약 100°C, 바람직하게는 약 20°C 내지 약 80°C, 더욱 바람직하게는 약 30°C 내지 약 60°C이다.
- <44> 본 발명에서, 텐터 클립 그립 구역 T_E 에서의 온도 및, 텐터형 연신기상에서의 연신시의 연신 온도 T_c 사이의 관계는 바람직하게는 $(T_c - 20) \leq T_E \leq (T_c + 20)$, 더욱 바람직하게는 $(T_c - 10) \leq T_E \leq (T_c + 10)$ 이다. $(T_c - 20) > T_E$ 의 경우, 시이트 중심 부분으로부터의 파손의 빈도는 증가하게 되며, $T_E > (T_c + 20)$ 인 경우 가장자리 구역으로부터의 파손의 빈도가 증가하게 된다. 부수적으로, 또한 텐터 클립 그립 구역 온도는 전술한 방사 온도계에 의하여 측정할 수 있다.
- <45> 클립 그립 구역 온도의 조절에서, 연신후 열 경화 구역에 대한 공정 온도가 약 140°C 이상인 경우, $T_E > (T_c + 20)$ 의 가능성이 높으며, 이러한 경우 클립은 저온의 공기로 냉각시키는 것이 바람직하다. $(T_c - 20) > T_E$ 의 경우, 클립을 적외선 가열 등으로 가열하는 것이 필요할 수 있다.
- <46> 시이트를 텐터형 연신기에 공급하기 이전에 시이트는 중앙 부분에서보다는 횡방향을 따른 가장자리 구역에서 더 두꺼운 것이 바람직하며; 특히 시이트의 횡방향을 따른 클립으로부터 안쪽으로(시이트의 중앙 구역을 향하여) 약 50 mm 범위에 걸친 시이트의 두께는 중심 시이트 구역의 두께보다 더 큰 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 시이트 횡방향에서의 클립 사이의 시이트의 두께에 대하여, 클립으로부터 안쪽으로 약 50 mm 범위 내의 두께는 클립으로부터 바로 안쪽으로 약 50 mm 구역을 제외한 범위에 걸쳐 시이트의 평균 두께보다 바람직하게는 더 큰, 바람직하게는 10% 이상 더 크다.
- <47> T 다이 슬릿의 간극을 조절하여 시이트 두께를 조절할 수 있다. 조절 푸쉬(push) 및 풀(pull) 볼트를 작동시킨 후, T 다이 슬릿의 소정의 위치를 조절하여 T 다이 슬릿 간극을 조절할 수 있다.
- <48> 본 발명에 의한 동시 이축 연신 방법에 의한 필름의 제조를 하기에서 설명한다. 우선, 미연신 시이트의 가장자리를 텐터형 동시 이축 연신기의 클립으로 끼워서 약 20°C 내지 약 80°C에서 종방향 및 횡방향 모두로 약 2:1 및 4:1의 비 각각으로 동시 이축 연신을 실시한다. 그후, 열 처리는 약 120°C 내지 약 190°C에서 약 3 내지 약 20 초 동안 수 %의 이완율로 실시하며, 시이트를 실온으로 냉각시키고, 약 20 내지 약 200 m/min의 속도로 권취시켜 소정의 두께를 갖는 필름을 얻었다.

- <49> 후-연신 열 처리는 필름의 열 수축을 감소시키는데 바람직하며, 열 처리는 공지된 방법, 예컨대 취입 고온 공기 방법, 적외선 조사 방법, 극초단파 조사 방법 등으로부터 선택하여 실시할 수 있다. 취입 고온 공기 방법이 바람직한데, 이는 정확하게 균일한 가열을 가능케 하기 때문이다. 열 처리의 바람직한 온도는 약 ($T_m-100^{\circ}\text{C}$) 내지 ($T_m-3^{\circ}\text{C}$)이며, 여기서 T_m 은 폴리에스테르계 엘라스토머의 용융 온도이다.
- <50> 필름의 열 수축율은, 15 분 동안 160°C 에서 유지할 경우 바람직하게는 약 20% 이하, 더욱 바람직하게는 약 15% 이하, 더 더욱 바람직하게는 약 10% 이하이다. 약 15% 초과인 열 수축율을 갖는 필름을 직물 조각에 열 적층시킬 경우, 적층된 직물은 뒤틀리는 경향이 있다.
- <51> 소정의 성질을 추가로 부여하기 위하여, 필름을 각종 통상적으로 공지된 처리, 예컨대 UV광, α 선, β 선, γ 선, 전자 비임 등, 코로나 처리, 플라즈마 조사, 화염 처리 등으로 처리할 수 있다. 추가로, 필름은 수지, 예컨대 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 에폭시 등으로 코팅 또는 이에 적층시킬 수 있다. 종종, 필름은 소재, 예컨대 산화알루미늄으로 증착시키거나 또는 산화규소, 산화티탄 등으로 코팅시킬 수 있다.
- <52> 본 발명의 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 50 g 슬립 조각을 사용하여 JIS K7125로 측정시 동적 마찰 계수가 바람직하게는 약 1.5 이하, 더욱 바람직하게는 약 1.0 이하이다. JIS K7125가 200 g 슬립 조각의 사용을 제공하기는 하나, 전술한 바와 같이 더 가벼운 50 g 조각을 사용하였는데, 이는 본 발명의 폴리에스테르계 엘라스토머 필름이 충격 흡수력이 높아서, 슬립 조각이 200 g 정도인 경우의 미끄러짐에 영향을 미치지 때문이다. 필름의 동적 마찰 계수가 1.5를 초과하고, 필름 생성 또는 2차 후-생성 가공 단계에서 롤 통과시킬 경우, 롤 주위에 권취되는 경향이 있으며, 추가로, 필름을 직물 또는 부직 직물에 적층시킬 경우, 상기 직물이 의복 적용예에 대하여 기계적 처리될 경우, 이의 미러(mirror) 피니쉬 도금판에 대한 슬립 성질은 더 불량하다.
- <53> 본 발명의 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 연신 처리되었기 때문에, 50% 신장시 잔류 변형율이 바람직하게는 약 10% 이하, 더욱 바람직하게는 약 7% 이하, 더 더욱 바람직하게는 약 5% 이하 정도로 낮다. 필름의 잔류 변형율이 약 10%를 초과하며 이러한 필름을 의복 소재로서 사용하고자 섬유 직물에 적층시킬 경우, 필름은 예를 들면 팔꿈치 부근에서와 같이 잦은 굽힘을 비롯한 반복된 높은 연신 작용후 초기의 형상으로 복구되지 못하게 되어 연장된 상태로 남아 있게 되어 필름 늘어짐 또는 주름 및 궁극적으로는 섬유 직물로부터의 최종의 탈리를 초래하게 된다.
- <54> 본 발명에서, "잔류 변형율"은 하기와 같이 측정한다. 10 mm 폭 및 150 mm 길이의 샘플을 준비하고(통상적으로 5 개의 샘플을 실시함), 35°C 및 60% 상대 습도에서 시마즈 세이사쿠쇼 회사의 Autograph AGS-100G를 사용하여 잡고, 100 mm의 척 사이의 거리를 기준점(L0)으로 설정한다. 샘플을 100 mm/분의 속도로 50% 연신시키고(즉 샘플을 150 mm의 척 사이의 거리로 연신시키고), 10 초간 유지한 후, 샘플을 동일한 속도에서 기준점(L0)으로 복구되도록 하였다(즉, 척 사이의 거리 100 mm). 샘플을 척으로부터 꺼내고, 척 그림 사이의 길이(L1)를 조작후 측정하였다. 50% 신장시의 인장 세트율은 하기 수학적식으로부터 계산하였다:
- <55> (50% 신장시 인장 세트율) = $\{(L1-L0)/L0\} \times 100$
- <56> 본 발명의 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 JIS L1099 (A-1 방법)으로 측정시 투습도가 약 $300 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상, 바람직하게는 약 $1,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상, 더욱 바람직하게는 약 $2,500 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상, 더 더욱 바람직하게는 약 $4,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상이다. 필름의 투습도가 약 $300 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 미만인 경우, 정상의 사용 조건하에서 외부 환경에 수분을 분산시키는 것이 곤란하다.
- <57> 본 발명의 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 ASTM D-882로 제시된 바와 같은 인장 강도(중방향 및 횡방향에 대한 인장 강도의 평균을 구하여 계산함)는 30 MPa 이상, 바람직하게는 50 MPa 이상이다. 인장 강도가 30 MPa 미만인 필름은 불충분한 기계적 성질을 지니며, 필름을 의복 직물로서 사용하고자 하는 직물에 적층시킬 경우 직물은 정수압 내성이 불량할 수 있다.
- <58> 본 발명의 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 내찢림강도가 바람직하게는 약 150 N/mm 이상, 더욱 바람직하게는 약 200 N/mm 이상이다. 필름의 내찢림강도가 약 150 N/mm 미만이고 의복 직물로서 사용하고자 하는 직물에 적층시킬 경우, 필름은 핀홀 형성의 문제점을 지닐 수 있으며, 장시간에 걸친 세탁중에 돌출물과 접촉시 쉽게 손상될 수 있다. 본 발명에서, 필름의 내찢림강도는 50 mm 폭 및 50 mm 길이의 샘플(통상적으로 5 개의 샘플을 실시함)을 소정 두께로 링클 프리 조건하에서 내경이 30 mm인 관통공을 갖는 70 mm의 외부 직경 및 2 mm의 두께를 갖는 알루미늄 디스크에 고정시켜 측정하였다. 반경이 0.5 mm인 반원형 틱을 갖는 1.0 mm 직경 알루미늄 니들을, 알루미늄 디스크를 통하여 관통된 구멍의 위에 위치하는 필름 부분의 일부분에 관통시킨다. 필름을 천공시키는데 필요한 힘을 기록하였다. 측정에 적절한 장치는 100 mm/분의 천공 속도에서 시마즈 세이사쿠

쇼 컴파니가 제조한 제품인 Autograph(AG-100E)이다.

- <59> 본 발명의 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 두께가 바람직하게는 약 5 내지 약 30 μm , 더욱 바람직하게는 약 7 내지 약 20 μm 이다. 두께가 약 5 μm 미만인 필름은 기계적 성질이 불량하며, 두께가 약 30 μm 초과인 필름은 투습성이 불량하다.
- <60> 또한, 본 발명의 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 종이, 필름, 네트, 시이트 등에 적층시킬 수 있다.
- <61> 섬유 직물의 적절한 예로는 직조 또는 편성 소재, 부직 직물 등이 있다. 이들은 천연 섬유, 예컨대 울, 실크, 면 등; 합성 섬유, 예컨대 나일론 6 및 나일론 66을 비롯한 폴리아미드계 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 비롯한 폴리에스테르 섬유, 폴리아크릴로니트릴계 섬유, 폴리비닐 알콜계 섬유; 반-합성 섬유, 예컨대 트리아세이트 등; 또는 혼성 방적 섬유, 예컨대 나일론 6/면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트/면 등을 들 수 있다.
- <62> 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 섬유 직물에 적층시키는 방법은 접착제 또는 접합 가능한 부직 직물을 사용하는 것이 바람직하다. 접착제의 적절한 예로는 폴리올 및 디이소시아네이트의 첨가 반응 생성물인 폴리우레탄 접착제; 디아민 및 디카르복실산의 축합 반응 생성물인 폴리아미드 접착제; 폴리올 및 디카르복실산의 축합 반응 생성물인 폴리에스테르 접착제; 아크릴 접착제, 예컨대 에틸 아크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트 유형 등; 비닐형 접착제, 예컨대 비닐 아세테이트 및 염화비닐 유형 등; 부틸 고무형 접착제; 및 고무형 접착제, 예컨대 클로로프렌 고무 접착제 등이 있다. 폴리우레탄 접착제는 접착제 자체의 투습성면에서 바람직하다.
- <63> 적층 방법의 적절한 예로는 표면 전체가 도포되지 않도록, 점, 라인, 체크판 패턴, 별집형 패턴 등으로 접착제를 폴리에스테르계 엘라스토머 필름 및 섬유 직물에 도포하기 위한 표준 그라비아 코팅기, 회전 스크린, 평판 스크린, 애플리케이션터 등의 사용을 포함한다. 접착제는 전체 표면적의 약 20 내지 약 70%, 바람직하게는 약 25 내지 약 50%가 도포되어야 한다. 접착제가 표면적의 약 20% 미만으로 도포될 경우, 폴리에스테르계 엘라스토머 필름 및 섬유 직물 사이에는 접착이 불량할 수 있어서 종종 계면 탈리가 발생할 수 있다. 반대로, 접착제가 표면적의 약 70% 이상으로 도포될 경우, 이는 투습성 성능을 저하시킬 수 있다.
- <64> 섬유 직물은 발수성을 위하여 처리되는 것이 바람직하다. 발수성 처리는 JIS(일본 공업 규격) L1096 분무 방법에서 약 90 이상의 발수성을 제공하는 것이 바람직하다. 발수제로는 당업계에서 공지된 제제, 예컨대 물, 알콜 또는 유기 용매에 파라핀계 발수제, 실리콘 발수제, 불소계 발수제 등을 희석하여 생성된 것을 들 수 있다. 발수 처리는 당업계에서 공지된 방법, 예컨대 발수제에 섬유 직물을 침지시키고, 압착 롤러를 사용하여 짜고, 생성된 직물을 약 170°C에서 열 처리하고; 섬유 직물의 양면 또는 비-필름 적층된 면을 발수제로 분무하는 것 등을 사용하여 도포될 수 있다. 발수제 처리는 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 섬유 직물에 적층 이전 또는 이후에 실시할 수 있다.
- <65> 투습성 방수 직물의 정수압 내성을 JIS L1092에 의하여 측정시 섬유 직물의 소재 및 두께에 따라 달라지며, 스포츠 의류 등에 사용하는데 요구되는 바와 같이 약 50 kPa 이상, 바람직하게는 약 100 kPa 이상, 더욱 바람직하게는 약 150 kPa 이상이어야 한다. 정수압 내성이 약 50 kPa 미만인 직물은 때때로 비 또는 기타의 수원으로부터의 수분이 내부로 침투되게 할 수 있다.
- <66> 투습성 방수 직물은 JIS L0217(규칙 103)에 의하여 측정시 100 회의 세탁후 정수압 내성 보유가 바람직하게는 약 90% 이상, 바람직하게는 약 95% 이상이어야 한다. 100 회 세탁후 정수압 보유가 약 90% 미만인 경우, 직물은 반복된 세탁에 대한 내성이 불량할 수 있다.
- <67> 투습성 방수 직물은 JIS L1099(A-1 방법)에 의하여 측정된 투습도가 약 500 $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상, 바람직하게는 약 1,000 $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상이어야 한다. 투습성 방수 직물의 투습도가 약 500 $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 미만인 경우, 스포츠 의류 등에 사용하기에 충분한 발汗을 직물이 발산시키기가 곤란할 수 있다.
- <68> 본 발명의 투습성 폴리에스테르계 엘라스토머 필름은 투습도가 약 300 $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상인 우수한 투습성, 우수한 기계적 성질, 예컨대 인장 강도, 내찢림강도 등, 50% 신장시 약 10% 이하의 낮은 인장 세트율을 지니며, 그리하여 의복 소재에 적절하게 사용되며, 또한 제조중에 우수한 취급 성질을 제공한다.

실시예

<69> 중합 실시예 1

<70> 44 중량부의 디메틸 테레프탈레이트, 에틸렌 옥시드로부터 유도된 단위 65 중량%와 프로필렌 옥시드로부터 유도

된 단위 35 중량%로 이루어진 51 중량부의 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜, 19 중량부의 1,4-부탄 디올(화학량론적 함량), 0.3 중량부의 테트라부틸 티타네이트, 0.4 중량부의 트리메틸 트리멜리테이트, 0.1 중량부의 Irganox 1098(저팬 시바 가이키 컴퍼니의 제품)을 오토클레이브에 채우고, 220℃에서 에스테르 교환 반응을 실시하였다. 그후, 반응 혼합물을 133 Pa(1 torr) 이하의 감압에서 유지하여 250℃에서 중합 반응을 실시하여 폴리에스테르 블록 공중합체 A를 얻었다.

<71> 중합 실시예 2

<72> 49 중량부의 디메틸 테레프탈레이트, 알킬렌 옥시드 기에 대하여 에틸렌 옥시드로부터 유도된 단위 30 중량%와 프로필렌 옥시드로부터 유도된 단위 70 중량%로 이루어진 46 중량부의 폴리(알킬렌 옥시드) 글리콜, 21 중량부의 1,4-부탄 디올(화학량론적 함량), 0.3 중량부의 테트라부틸 티타네이트, 0.4 중량부의 트리메틸 트리멜리테이트, 0.1 중량부의 Irganox 1098(저팬 시바 가이키 컴퍼니의 제품)을 오토클레이브에 넣고, 220℃에서 에스테르 교환 반응을 실시하였다. 그후, 반응 혼합물을 133 Pa(1 torr) 이하의 감압에서 유지하여 250℃에서 중합 반응을 실시하여 폴리에스테르 블록 공중합체 B를 얻었다.

<73> 유기 또는 무기 입자

<74> 무기 입자 A: SEAHOSTAR KE-P250, 니폰 쇼쿠바이 컴퍼니, 리미티드의 제품(구형 실리카, 평균 입자 크기 2.5 μm)

<75> 무기 입자 B: SEAHOSTAR KE-P50, 니폰 쇼쿠바이 컴퍼니, 리미티드의 제품(구형 실리카, 평균 입자 크기 0.5 μm)

<76> 무기 입자 C: SILISIA 310P, 후지 실리시아 컴퍼니, 리미티드의 제품(무정형 실리카, 평균 입자 크기 2.7 μm)

<77> 무기 입자 D: SYLOSPHERE C-1510, 후지 실리시아 컴퍼니, 리미티드의 제품(무정형 실리카, 평균 입자 크기 10 μm)

<78> 유기 입자 E: EPOSTAR MA1004, 니폰 쇼쿠바이 컴퍼니, 리미티드의 제품(구형 가교된 폴리메틸 메타크릴레이트, 평균 입자 크기 4.5 μm)

<79> 유기 입자 F: EPOSTAR S12, 니폰 쇼쿠바이 컴퍼니, 리미티드의 제품(구형 멜라민-포름알데히드 응축물, 평균 입자 크기 1.5 μm)

<80> 지방족 산 아마이드

<81> 지방족 산 아마이드 A: ALFLOW-S-10(스테아르아מיד), 니폰 오일즈 앤 팩스 컴퍼니, 리미티드의 제품

<82> 지방족 산 아마이드 B: ALFLOW-B-10(베헨아מיד), 니폰 오일즈 앤 팩스 컴퍼니, 리미티드의 제품

<83> 하기의 방법을 사용하여 표에 제시된 성질을 측정하였다.

<84> 잔류 변형율: 전술한 바와 같이 하여 측정함.

<85> 투습도: JIS L1099(A-1 방법)에 의하여 측정함.

<86> 인장 강도: ASTM D-882에 의하여 종방향 및 횡방향에서 측정한 측정치의 평균값을 구하여 결정함

<87> 내찢림강도: 전술한 바와 같이 하여 측정함.

<88> 동적 마찰 계수: 50 g 슬립 조각을 사용하여 JIS K 7125에 의하여 측정함.

<89> 실시예 1

<90> 무기 입자 A 및 지방족 산 아마이드 A를 폴리에스테르 블록 공중합체 A에 첨가하여 1.0 중량%의 무기 입자 A 및 0.2 중량%의 지방족 산 아마이드 A를 포함하는 혼합물을 생성하여 얻은 마스터배치와 폴리에스테르 블록 공중합체 A를 혼합하였다. 용융 온도가 250℃인 T 다이가 장착된 90 mm 압출기를 통하여 상기 혼합물을 용융 압출시키고, 냉각을 위하여 표면 온도가 18℃인 냉각 드럼과 접촉되도록 하여 미연신 시이트를 제공하였다. 이러한 미연신 시이트를 텐터형 동시 이축 연신기를 사용하여 50℃의 예열 온도, 50℃의 연신 온도(T_C) 및 55℃의 클립 구역 온도(클립에 의하여 잡히는 부위에서의 필름의 온도)(T_E)(연신기의 공급 구역 이전에 냉각 공기를 사용하여 충분히 냉각시킴)를 사용하여 종방향(길이 방향)으로 3.05 배의 연신비 및 횡방향으로 3.3 배의 연신비로 이축 연신시켜 10:1의 면적 연신비를 얻었다. 연신에 이어서 180℃의 열 경화 구역 온도에 15 초 동안 노출

시키고, 170℃의 이완 구역 온도에서 열 처리하고, 실온으로 냉각되도록 하여 두께가 10 μm인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 얻었다. 생성된 필름의 성질을 하기 표 1에 제시하였다.

<91> 실시예 2 및 3

<92> 하기 표 1에 제시한 바와 같이, 사용한 무기 입자 A 및 지방족 산 아마이드 A의 함량은 실시예 1의 것으로부터 변경시켰다. 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차를 실시하여 두께가 10 μm인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 얻었다. 생성된 필름의 성질은 하기 표 1에 제시하였다.

<93> 실시예 4

<94> 무기 입자 A를 유기 입자 E로 교체하고, 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차를 실시하여 두께가 10 μm인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 얻었다. 생성된 필름의 성질은 하기 표 1에 제시하였다.

<95> 실시예 5

<96> 무기 입자 A를 유기 입자 F로 교체하고, 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차를 실시하여 두께가 10 μm인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 얻었다. 생성된 필름의 성질은 하기 표 1에 제시하였다.

<97> 실시예 6

<98> 지방족 산 아마이드 A를 지방족 산 아마이드 B로 교체하고, 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차를 실시하여 두께가 10 μm인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 얻었다. 생성된 필름의 성질은 하기 표 1에 제시하였다.

<99> 실시예 7

<100> 폴리에스테르 블록 공중합체 A를 폴리에스테르 블록 공중합체 B로 교체하고, 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차를 실시하여 두께가 10 μm인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 얻었다. 생성된 필름의 성질은 하기 표 1에 제시하였다.

<101> 실시예 1 내지 7의 필름은 폴리에스테르 엘라스토머를 압출기로부터 용융 압출시키고, 급냉을 위하여 냉각 드럼과 접촉시킬 경우, 필름은 전혀 냉각 드럼에 접촉되지 않았다. 게다가, 작업성은 우수하며, 또한 텐터형 이축 연신기를 사용한 연신성은 우수하며, 이들 필름은 만족스러우며 그리고 낮은 잔류 변형을 및 우수한 투습도, 블로킹 방지 성질 및 기계적 성질, 예컨대 인장 강도, 내찢림강도 등을 갖는다.

<102> 비교예 1

<103> 하기 표 1에 제시한 바와 같이, 배합된 무기 입자 A의 함량은 실시예 1로부터 변경시켰다. 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차를 실시하여 두께가 10 μm인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 얻었다. 생성된 필름의 성질을 하기 표 1에 제시하였다. 실시예 8에서 얻은 필름은 50% 신장시 인장 세트율이 3.1%로서, 10% 이하인 본 발명의 범위에 포함되지만, 배합된 무기 입자 A의 함량이 작을수록, 필름의 동적 마찰 계수는 높으며, 슬립 성질은 다소 불량하다.

<104> 비교예 2

<105> 무기 입자 A를 무기 입자 B로 교체하였다. 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차를 두께가 10 μm인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 생성에 대하여 실시하였다. 실시예 9의 필름에서, 50% 신장에서의 인장 세트율은 3.0%로서, 10% 이하인 본 발명의 범위에 포함된다. 그러나, 무기 입자 B의 입자 크기가 작기 때문에, 연속 연신성 및 생산성은 우수하지 않은 것으로 생각된다. 또한, 생성된 필름의 슬립 성질은 다소 불량하다. 필름의 성질은 하기 표 1에 제시하였다.

<106> 비교예 3

<107> 무기 입자 A를 무기 입자 C로 교체하였다. 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차를 두께가 10 μm인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름의 생성에 대하여 실시하였다. 실시예 10의 필름에서, 50% 신장에서의 인장 세트율은 3.0%로서, 10% 이하인 본 발명의 범위에 포함된다. 그러나, 무기 입자 C는 무정형 실리카이기 때문에, 연속 연신성 및 생산성은 우수하지 않은 것으로 생각된다. 또한, 생성된 필름의 슬립 성질은 다소 불량하다. 필름의 성질은 하기 표 1에 제시하였다.

<108> 비교예 4

- <109> 두께가 30 μm 인 저 밀도 폴리에틸렌 필름(토셀로 컴파니, 리미티드의 제품, FC-S No. 300)을 캐리어로서 사용하였다. 무기 입자 A 및 지방족 산 아마이드 A를 폴리에스테르 블록 공중합체 A에 첨가하여 1.0 중량%의 무기 입자 A 및 0.2 중량%의 지방족 산 아마이드 A를 포함하며, 나머지는 폴리에스테르 블록 공중합체 A인 혼합물을 생성하여 얻은 마스터배치와 폴리에스테르 블록 공중합체 A를 혼합하였다. 상기 혼합물을 용융 온도가 250°C인 T 다이아 장착된 50 mm 압출기를 통하여 상기 혼합물을 용융 압출시키고, 냉각을 위하여 표면 온도가 18°C인 냉각 드럼과 접촉되도록 하여 폴리에틸렌/폴리에스테르계 엘라스토머 적층 필름을 얻었다. 이후, 폴리에틸렌에서 폴리에스테르 블록 공중합체 필름을 벗겨내어 두께가 10 μm 인 미연신 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 얻었다. 생성된 필름이 미연신이기 때문에, 낮은 인장 강도 및 낮은 내찢림강도를 갖고, 높은 인장 세트를 지니며, 이는 의복 직물에 사용하기에는 소재가 불량하게 된다. 필름의 성질을 하기 표 1에 제시하였다.
- <110> 비교예 5
- <111> 하기 표 1에 기재한 바와 같이, 배합한 무기 입자 A의 함량을 변경시키며, 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차를 실시하여 두께가 10 μm 인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 얻었다. 생성된 필름의 성질을 하기 표 1에 제시한다. 비교예 2의 소재는 배합한 과량의 무기 입자 A를 포함하기 때문에, 유용한 필름을 형성하도록 연신시킬 경우 필름이 자주 파단된다.
- <112> 비교예 6
- <113> 무기 입자 A를 무기 입자 D로 교체하고; 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차를 실시하여 두께가 10 μm 인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 얻었다. 무기 입자 D의 입자 크기가 너무 크기 때문에, 유용한 필름을 수집하도록 연신시킬 경우 필름이 자주 파단된다.
- <114> 비교예 7
- <115> 지방족 산 아마이드의 함량을 0.005 중량%로 변경시키고; 그 밖에는 실시예 1의 것과 유사한 절차로 용융 압출을 실시하나, 필름은 냉각 드럼에 광범위하게 부착되었다. 압출물을 냉각 드럼으로부터 박리시키는 경향이 점진적으로 악화됨에 따라, 필름 형성이 불가능한 것으로 판단되며, 이때 추가의 연신 단계를 중지하였다.
- <116> 비교예 8
- <117> 전술한 바와 같이 실시예 1에서, 텐터형 동시 이축 연신기의 시이트 공급 구역에서 클립에 의하여 시이트를 집기 위한 구역 바로 앞에서, 클립을 공기에 의하여 충분히 냉각시켜 상기에서 언급한 바와 같이 55°C에서의 연신 중에 클립 그립 구역 온도 T_E 를 조절한다. 반대로, 비교예 1에서, 안정한 연신 조작은 실시예 1과 유사한 방식으로 고정시키고, 미연신 시이트의 단면 프로파일은 상기에 제시한 바와 같이 유지하고, 연신 온도 T_C 는 50°C이고, 연신기의 공급 구역 앞의 클립의 냉각을 중지시켰다. 이후, 클립 그립 구역 온도 T_E 는 75°C에 도달하였다. 환언하면, 클립 그립 구역에서의 온도 T_E 는 연신 온도 T_C 보다 20°C 더 높은 고온이다. 연신을 상기의 조건하에서 지속시킬 경우, 시이트는 약 15 분 이내에 클립 부위에서 파단되기 시작한다.
- <118> 비교예 9
- <119> 비교예 1과 반대로, 연신기의 공급 구역 이전에 액체 질소를 클립쪽으로 취입시켜 클립 그립 구역의 온도를 20°C에서 유지한다. 그리하여, 클립 그립 구역 온도 T_E 는 20°C 이상 연신 온도 T_C 보다 더 낮게 된다. 그 밖에는 비교예 1의 것과 유사한 방식으로 연신을 지속시키고, 그리고 약 10 분 이내에, 시이트는 중심 구역으로부터 파단되기 시작한다.
- <120> 실시예 8
- <121> 실시예 1에서 얻은 두께가 10 μm 인 이축 연신된 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 사용하였다. 사용한 접착제는 고형분이 39%이고, 100 중량부의 UD-108(폴리우레탄 접착제, 세이코 가세이 가부시키가이샤 제조), 3 중량부의 PLATAMID H-103(엘프 아토켄, 저팬 컴파니; 폴리아미드 핫 멜트 접착제), 5 중량부의 Coronate HL(이소시아네이트 화합물, 니폰 폴리우레탄 인더스트리 컴파니 리미티드의 제품) 및 15 중량부의 메틸에틸 케톤을 배합하여 생성한 폴리우레탄 접착제이다. 이후, 접착제를 도트의 깊이가 250 μm 이고, 직경이 0.7 mm이며, 간격이 0.35 mm인 25 메쉬 도트 패턴을 갖는 포토그래비아 롤을 사용하여 필름 A에 코팅하였다. 접착제는 표면의 약 40%를 도포하였다.
- <122> 사용한 섬유 직물은 110 필라멘트/2.54 cm의 날실 밀도 및 90 필라멘트/2.54 cm의 씨실 밀도에서 날실 및 씨실

모두에 대하여 폴리에스테르(PET) 멀티필라멘트 83 데시텍스/72 필라멘트로부터의 평직으로 직조하고, 세정하고, 발수성 처리한 폴리에스테르 직조 직물 소재이다.

- <123> 상기 접착제로 코팅된 필름을 폴리에스테르 직물 소재에 적층시키고, 130℃의 온도, 30 kPa의 압력 및 30 m/분의 속도에서 고온 접합시켜 필름 적층된 직물 A를 생성하였다. 필름 및 직물 A의 성질을 하기 표 2에 제시한다.
- <124> 실시예 9
- <125> 실시예 7에서 얻은 필름은 실시예 11에 기재된 절차를 사용하여 필름 적층된 직물 B로 형성하였다. 하기 표 2에는 필름 및 필름 적층된 직물의 성질을 제시한다.
- <126> 실시예 10
- <127> 사용한 섬유 직물은 110 필라멘트/2.54 cm의 날실 밀도 및 90 필라멘트/2.54 cm의 씨실 밀도에서 날실 및 씨실 모두에 대하여 나일론 멀티필라멘트 83 데시텍스/72 필라멘트로부터의 평직으로 직조하고, 세정하고, 발수성 처리한 나일론 직조 소재이다. 그 밖에, 실시예 11의 절차를 실시하여 필름 적층된 직물 C를 얻었다. 하기 표 2에는 필름 및 필름 적층된 직물의 성질을 제시한다.
- <128> 우수한 투습성 및 기계적 성질을 갖는 실시예 8 내지 10으로부터의 필름을 사용하여 필름 적층된 직물은 우수한 성질: 높은 정수압 내성 보유 및 장시간 세탁에 대한 내성을 나타낸다.
- <129> 비교예 10
- <130> 비교예 4에서 얻은 두께가 10 μm인 미연신 폴리에스테르계 엘라스토머 필름을 실시예 8의 절차에 사용하여 필름 적층된 직물 D를 형성하였다. 하기 표 2에는 필름 및 필름 적층된 직물의 성질을 제시한다.
- <131> 비교예 10의 필름 적층된 직물 D는 불량한 내찢림강도를 갖는 미연신 필름을 사용하였기 때문에, 이러한 생성물은 재봉틀 등에서의 니들을 사용한 천공을 비롯한 기계 가공에 부적절하며, 착용자가 착용하였을 때 감겨서 착용 적응성이 불량하며, 또한 착용시 팔꿈치 부근의 반복된 굴곡 사이클후에는 필름에서 늘어지는 것으로 보이는데, 이는 높은 인장 세트율 필름을 사용하였기 때문이다. 추가로, 낮은 정수압 내성 보유를 지니며, 장시간 세탁 내성에 적절하지 않다.
- <132> 비교예 11
- <133> 고형분 농도가 21%이고, 점도가 5,000 mPa(25℃에서)이며, 100 중량부의 HI-MUREN NPU-5(에테르형 폴리우레탄 수지, 다이니치세이카 컴파니 리미티드 제품), 10 중량부의 이소프로필 알콜 및 10 중량부의 톨루엔으로부터의 폴리우레탄 수지 용액을, 콤마 코팅기를 사용하여 20 g/m²의 코팅 두께로 EV130TPO(이형지, 린텍스 컴파니 제조)의 이형면에 도포하였다. 그후, 어셈블리를 2 분 동안 100℃에서 건조시켜 폴리우레탄 수지 필름을 얻었다. 실시예 1과 유사한 방법으로, 필름을 접착제로 코팅하였다. 하기 표 2에는 폴리우레탄 수지 필름의 성질을 제시한다. 이는 이형지로부터 탈리후 폴리우레탄 수지 필름의 형태로 측정하였다.
- <134> 섬유 직물의 경우, 실시예 8에서 사용한 폴리에스테르 직조 소재를 사용하여 접착제가 코팅된 폴리우레탄 수지 필름에 적층시키고, 130℃의 온도, 30 kPa의 압력 및 30 m/분의 속도에서 고온 접합시켜 필름 적층된 직물 E를 얻었다. 하기 표 2에는 이의 성질을 제시한다.
- <135> 상기 비교예 11의 필름 적층된 직물 E는 본 발명의 폴리에스테르계 엘라스토머 필름 대신에 상기 폴리우레탄 수지 필름을 사용하였기 때문에, 불량한 정수압 내성 보유를 지니며, 그리하여 섬유 직물로서, 장시간 세탁에 대한 내성이 불량하며, 장시간에 걸쳐 사용하기에 적절하지 않다.

폴리에스테르 블록 공중합체	유기 또는 무기 입자			지방족 산 아미드		각입성	이축 연신		필름 특성				
	유형	입자 크기 (μm)	배합량 (중량%)	유형	배합량 (중량%)		연신비	연신성	잔류 변형률 (%)	투과도 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)	인장 강도 (MPa)	내열성 강도 (N/mm)	동적 마찰 계수
실시에 1	A	A (실리카)	2.5	A(SAM)	0.2	10	○	2.8	6000	60	290	0.8	
실시에 2	A	A (실리카)	2.5	A(SAM)	0.2	10	○	2.8	6200	58	300	0.5	
실시에 3	A	A (실리카)	2.5	A(SAM)	1.0	10	○	2.9	6200	60	280	0.9	
실시에 4	A	E (PMMA)	4.5	A(SAM)	0.2	10	○	3.0	5900	58	270	0.9	
실시에 5	A	F (멜라민)	1.5	A(SAM)	0.2	10	○	2.9	5800	62	270	1.0	
실시에 6	A	A (실리카)	2.5	B(BAm)	0.2	10	○	3.1	5800	61	290	0.9	
실시에 7	B	A (실리카)	2.5	A(SAM)	0.2	10	○	3.7	3500	80	290	0.6	
비교예 1	A	A (실리카)	2.5	A(SAM)	0.2	10	○	3.1	6400	61	270	2.5	
비교예 2	A	B (실리카)	0.5	A(SAM)	0.2	10	□	3.0	6000	48	260	1.8	
비교예 3	A	C (실리카*)	2.7	A(SAM)	0.2	10	□	3.0	5600	45	240	1.4	
비교예 4	A	A (실리카)	2.5	A(SAM)	0.2	연신되지 않음	○	13.5	5500	25	120*	1.3	
비교예 5	A	A (실리카)	2.5	A(SAM)	0.2	10	○	필름은 불량한 연신으로 인하여 연율 수 없음					
비교예 6	A	D (실리카)	10	A(SAM)	0.2	10	○	필름은 불량한 연신으로 인하여 연율 수 없음					

< 136 >

< 136 >

< 137 >

비표에	A	A(실리카*)	2.5	1.0	A(SAm)	0.005	X	각각 드럼에 적하되므로 펠름 형상이 곤란함
-----	---	---------	-----	-----	--------	-------	---	-------------------------

유기 또는 무기 입자

실리카: 구형 실리카

실리카*: 부정형 실리카

PMMA: 구형 폴리 메틸 메타크릴레이트

펠라민: 구형 펠라민-포름알데히드

SAm: 스테아르아미드

BiAm: 베헨아미드

연신장

O: 우수한 연신장

□: 연신이 가능하다, 30분 이상으로 연장된 연속 작동은 곤란함

X: 연신이 불가능

내절립 강도

*: 니들이 50mm 천공(변형) 길이에서 통과되지 않음

	폴리에스테르 블록 공중합체	적층 적층된 적층물	필름 물성					적층 적층에 대한		
			간부 변형률 (%)	투습도 (g/m ² ·24 hr)	인장 강도 (MPa)	내열림 강도 (N/μm)	세탁 안함	100 회 세탁	적층안 보유율 (%)	
실시예 8	A	PET	2.8	6000	60	290	200	200	100%	
실시예 9	B	PET	3.5	3500	60	290	270	260	96%	
실시예 10	A	Ny	2.8	6000	60	290	200	190	95%	
비교예 10	A	PET	13.5	5500	25	120*	120	100	83%	
비교예 11	-	PET	3.7	5800	20	100*	130	110	85%	

* 니들이 50mm 천공(원형) 길이에서 통과되지 않음

<139>

<139>

<140>