



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1897838 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200480039072.1

(22) 申请日 2004.12.27

(30) 优先权数据

PD2003A000314 2003.12.30 IT

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/014718 2004.12.27

(87) PCT申请的公布数据

W02005/063070 EN 2005.07.14

(73) 专利权人 健乐士有限公司

地址 意大利特拉维耶索

(72) 发明人 M·波列加托莫雷蒂 A·费拉雷西

B·莫蒂奥尼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

A43B 13/12 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 9530793 A1, 1995.11.16, 第2页第23行至第17页第33行, 权利要求1-11.

审查员 舒畅

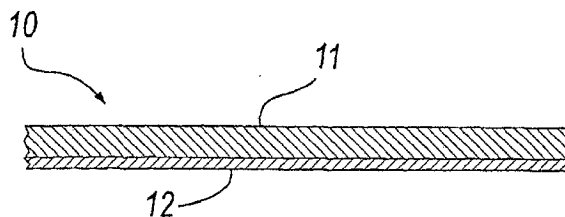
权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

可渗透蒸气的防水性多层制品

(57) 摘要

一种可渗透蒸气的防水性多层制品, 该制品包括至少一个第一层 (11, 111, 211, 311) 和至少一个可渗透蒸气的防水性第二层 (12, 112, 212, 312), 所述第一层由一种可渗透蒸气的微孔材料制成, 该材料至少是部分吸湿性的, 或者可在一段时间内具有吸湿性。



1. 一种可渗透蒸气的防水性多层制品,其特征在于,该制品包括至少一个第一层(11,111,211,311)和至少一个可渗透蒸气的防水性第二层(12,112,212,312),所述第一层由一种可渗透蒸气的微孔材料制成,该材料至少是部分吸湿性的,或者可在一段时间内具有吸湿性,所述至少一个可渗透蒸气的防水性第二层连结到所述第一层(11,111,211,311),形成所述多层制品。

2. 如权利要求1所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个第一层(11,111,211,311)包括聚烯烃基料和填料颗粒。

3. 如权利要求2所述的多层制品,其特征在于,所述聚烯烃的分子量至少为500,000克/摩尔。

4. 如权利要求3所述的多层制品,其特征在于,所述聚烯烃的分子量较佳为 $4 \times 10^6$ 克/摩尔至 $7 \times 10^6$ 克/摩尔。

5. 如权利要求2-4中任一项所述的多层制品,其特征在于,所述聚烯烃由全同立构的聚丙烯或聚乙烯构成。

6. 如权利要求2-4中任一项所述的多层制品,其特征在于,所述填料较佳为二氧化硅 $\text{SiO}_2$ 。

7. 如权利要求6所述的多层制品,其特征在于,所述二氧化硅 $\text{SiO}_2$ 填料颗粒的平均直径约为0.01-20微米,所述填料的平均表面积约为30-950平方米/克。

8. 如权利要求2、3、4或7所述的多层制品,其特征在于,所述填料颗粒的平均表面积较好至少为100平方米/克。

9. 如权利要求1、2、3、4或7所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个第一层(11,111,211,311)由孔直径小于1微米的微孔材料制成。

10. 如权利要求1、2、3、4或7所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个由微孔材料制成的第一层(11,111,211,311)中50%以上的孔的直径较好小于0.5微米。

11. 如权利要求1、2、3、4或7所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个由微孔材料制成的第一层(11,111,211,311)的孔隙率较好至少为50%。

12. 如权利要求1、2、3、4或7所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个由微孔材料制成的第一层(11,111,211,311)的厚度为200微米至1.5厘米。

13. 如权利要求12所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个由微孔材料制成的第一层(11,111,211,311)的厚度较好为200微米至600微米。

14. 如权利要求1所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个第一层(11,111,211,311)由DARAMIC Inc.公司生产的商品名为**DARAMIC**<sup>®</sup>的微孔膜构成。

15. 如权利要求1、2、3、4、7、13或14所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个可渗透蒸气的防水性第二层(12,112)由聚丙烯基微孔疏水性材料构成。

16. 如权利要求15所述的多层制品,其特征在于,所述微孔疏水性材料的聚丙烯是全同立构均聚物。

17. 如权利要求1或14所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个第二层(12,112)由CELGARD Inc.公司生产的商品名为**CELGARD**<sup>®</sup>的疏水性膜制成。

18. 如权利要求1所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个第二层(12,112)是由基于含氟聚合物或聚硅氧烷的聚合物制成的,通过将所述第一层(11,111)铺展或浸入所述

聚合物浴中,使所述至少一个第二层(12,112)与所述第一层(11,111)结合。

19. 如权利要求 18 所述的多层制品,其特征在于,所述含氟聚合物的商品名为 Zonyl<sup>®</sup>,由 DuPont 生产。

20. 一种制造前述权利要求中任一项所述的多层制品的方法,该方法包括:

- 在低表面张力的挥发性有机液体中制备所述第一层(11,111)用的基本聚合物混合物的溶液或分散体,以制备具有特定粘度的铺展溶液;

- 将所述溶液铺展施涂在所述作为背衬的第二层(12,112)的表面上,在其表面上形成涂层;

- 蒸发铺展溶液的挥发性组分,以促进铺展表面的交联反应;

- 干燥涂层,以除去残余的水分。

21. 如权利要求 20 所述的制造多层制品的方法,该方法包括通过将所述第一层(11,111)与所述第二层(12,112)中的一个层压在另一个之上,使其结合。

22. 如权利要求 20 所述的制造多层制品的方法,该方法包括通过施涂粘合剂点或使用超声或高频焊接法,使片材形式的所述第一层(11,111)与同样是片材形式的所述第二层(12,112)相结合。

23. 如权利要求 1、2、3、4、7、13 或 14 所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个第二层(212,312)由通过等离子沉积处理形成的膜构成。

24. 如权利要求 23 所述的多层制品,其特征在于,所述等离子沉积处理在高真空冷等离子体条件下进行操作。

25. 如权利要求 24 所述的多层制品,其特征在于,所述等离子沉积处理采用射频发生器进行,使得处理时的电场以大约 13-14 兆赫的频率振荡。

26. 如权利要求 25 所述的多层制品,其特征在于,所述等离子沉积处理采用射频发生器进行,使得处理时的电场以大约 13.56 兆赫的频率振荡。

27. 如权利要求 24-26 中任一项所述的多层制品,其特征在于,所述等离子沉积处理时所施加的电场的功率约为 50-700 瓦。

28. 如权利要求 24-26 中任一项所述的多层制品,其特征在于,用来沉积硅氧烷基单体的所述等离子沉积处理的持续时间为 160-600 秒。

29. 如权利要求 28 所述的多层制品,其特征在于,用来对硅氧烷基单体进行所述等离子沉积处理的持续时间约为 420 秒。

30. 如权利要求 24、25、26 或 29 所述的多层制品,其特征在于,所述等离子沉积处理中的真空度约为  $10^{-1}$  至  $10^{-5}$  毫巴。

31. 如权利要求 23 所述的多层制品,其特征在于,所述等离子沉积处理在高真空冷等离子体条件下进行操作,使用射频发生器,使得处理中的电场以大约 13.75 兆赫振荡,所施加的电场的功率等于 300-500 瓦,真空度为  $10^{-1}$  至  $10^{-5}$  毫巴。

32. 如权利要求 24、25、26、29 或 31 所述的多层制品,其特征在于,所述等离子沉积前体材料是硅氧烷基单体。

33. 如权利要求 24、25、26、29 或 31 所述的多层制品,其特征在于,所述等离子沉积的前体材料是防油防水的含氟聚合物。

34. 如权利要求 24、25、26、29 或 31 所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个第二层

(212,312) 的材料是聚硅氧烷。

35. 如权利要求 24、25、26、29 或 31 所述的多层制品,其特征在于,所述至少一个第二层 (212,312) 的材料是防油防水的含氟聚合物。

36. 一种制造权利要求 23-34 中任一项所述的多层制品的方法,该方法包括以下步骤:

- 将需要进行涂敷的所述第一层 (211,311) 放入反应室内,
- 使所述反应室达到预定的真空压力;
- 开始放电产生等离子体;
- 将蒸发的前体单体注入所述反应室中;
- 等候预定的沉积时间。

37. 如权利要求 36 所述的制造方法,其特征在于,该方法包括预处理步骤,该步骤包括向所述反应室注入惰性气体,用该惰性气体对所述第一层 (211,311) 进行表面清洁。

## 可渗透蒸气的防水性多层制品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可渗透蒸气的防水性多层制品。

### 背景技术

[0002] 实际上由基于聚四氟乙烯的膜形成的可渗透蒸气的防水性多层制品,目前在鞋类和服装领域中是特别为人所熟悉的。

[0003] 这些膜与构成服饰产品的织物结合起来,使人体在服饰产品所界定的环境内排汗所形成的水蒸气适当地渗透。

[0004] 与此同时,服饰产品必须能够适当地防水,这同样是为了保持人体干燥。

[0005] 对于鞋也是同样的:将这种膜与鞋面和鞋底结合;关于这一点,应当注意足部大部分的排汗发生在足底和鞋底之间的界面处。

[0006] 目前已知的膜尽管已经使用了若干年,而且已知全都能够确保适当的防水性,同时能够最优化地渗透水蒸气和空气,但是仍然存在可以改进的方面。

[0007] 这些膜几乎没有耐久性,实际上它们很容易撕裂:为使它们具有强度,通常通过层压将它们与塑料制成的支承网状物结合起来,但会不可避免地降低它们对水蒸气或空气的渗透性。

[0008] 在任何情况下,与网状物结合都不足以达到所需的强度。

[0009] 从这些膜有限的牢固程度来看,很明显这些膜是无法自支承的。

[0010] 出于这一原因,例如在鞋中,(与网状物结合成一体的)膜必须结合在能够对其进行充分支承的支承体上。

[0011] 另外,应当注意的是,出于特殊原因,汗液会在所述膜所界定的需要保持干燥的环境内凝结,这些汗液无法排出,造成令人不愉快的“湿”效应。

### 发明内容

[0012] 本发明的目标是提供可渗透蒸气的防水性多层制品,它可以克服已知种类的制品中的缺点。

[0013] 在此目标中,本发明的一个目的是提供结构牢固的可渗透蒸气的防水性多层制品。

[0014] 本发明的另一目的是提供可渗透蒸气的防水性多层制品,它特别可渗透蒸气或空气。

[0015] 本发明的另一目的是提供能够自支承的可渗透蒸气的防水性多层制品。

[0016] 本发明的另一目的是提供能够用已知的系统和技术制造的可渗透蒸气的防水性多层制品。

[0017] 本发明的这个目标以及在下文中将会更为清楚的其他目的是通过可渗透蒸气的防水性多层制品达到的,其特征是,该制品包括至少一个第一层和至少一个可渗透蒸气的防水性第二层,所述第一层由可渗透蒸气的微孔材料制成,该材料至少具有部分吸湿性,或

者在一定时间内具有吸湿性。

[0018] 附图简述

[0019] 通过以下附图中以非限制性实施例的方式说明的本发明两个非限制性优选实施方式,可以更清楚地了解本发明的其他特征和优点,在附图中:

[0020] 图 1 是本发明多层制品的第一实施方式的截面图;

[0021] 图 2 是图 1 所示多层制品的一个变体的截面图;

[0022] 图 3 是本发明多层制品的第二实施方式的截面图;

[0023] 图 4 是图 3 所示多层制品的一个变体的截面图。

[0024] 本发明实施方式

[0025] 参照图 1 所示的第一实施方式,一般性地用数字 10 表示本发明的可渗透蒸气的防水性多层制品。

[0026] 多层制品 10 包括由可渗透蒸气的微孔吸湿性材料制成的第一层 11,以及可渗透蒸气的防水性第二层 12。

[0027] 举例来说,第一层 11 由基于聚烯烃和填料颗粒的吸湿性材料组成。

[0028] 填料颗粒是用来产生可以渗透蒸气或空气的微孔的。

[0029] 所述实施例中所用的聚烯烃具有极高的分子量;出于这个原因,这种聚烯烃较佳为 UHMW(超高分子量)聚乙烯。

[0030] UHMW 聚烯烃优选平均分子量至少为 500,000 克/摩尔的聚烯烃。

[0031] 较佳的是,平均分子量为  $4 \times 10^6$  克/摩尔至  $7 \times 10^6$  克/摩尔。

[0032] 优选的填料是仔细研磨的二氧化硅(二氧化硅,  $\text{SiO}_2$ )。

[0033] 二氧化硅具有重要的吸湿能力,对第一层 11 的吸湿性质非常有益。

[0034] 二氧化硅  $\text{SiO}_2$  填料颗粒的最佳平均直径为 0.01-20 微米,所述填料的平均表面积为 30-950 平方米/克。

[0035] 较佳的是,填料颗粒的平均表面积至少为 100 平方米/克。

[0036] 所述第一层 11 的孔径小于 1 微米。

[0037] 较佳的是,50%以上的孔的直径小于 0.5 微米。

[0038] 孔隙率的定义如下:

[0039] 孔隙率 =  $[1 - (\text{表观膜密度} / \text{树脂密度})] \times 100$

[0040] 孔隙率较佳至少为 50%。

[0041] 使用(例如)杀菌剂或杀真菌剂处理第一层 11。

[0042] 优选的最终形式是厚度约为 200 微米至 1.5 厘米、更佳为 200-600 微米的片材。

[0043] DARAMIC Inc. (Norderstedt, Germany) 生产的商品名为 DARAMIC<sup>®</sup> 的微孔膜具有上述第一层 11 所需的性质,因此可用来形成本发明的多层制品。

[0044] 这种微孔膜是公知的,目前被用作蓄电池和电池中的隔离部件,以片材形式提供。

[0045] 所述膜的特征参见 US-3,351,495 (W R GRACE & Co.) 以及 US-6,139,759 (Daramic Inc.)。

[0046] 厚为 600 微米的所述 DARAMIC<sup>®</sup> 膜的极限抗拉强度约为 5.8 兆帕,最大断裂伸长率为 505% (根据 ISO 37);因此其具有极好的强度特征。

[0047] 在所述第一实施方式中,可渗透蒸气的防水性第二层 12 由基于聚丙烯的疏水性

微孔材料制成（其中术语“聚丙烯”表示源自丙烯单体的任何聚合物、均聚物或共聚物）。

[0048] 较佳的是，第二层 12 的聚丙烯是对蛋白质和脂肪具有低吸收亲合性的全同立构均聚物。

[0049] CELGARD Inc. 公司生产的商品名为**CELGARD**<sup>®</sup>的疏水性膜具有上述第二层 12 所需的特性，因此可用来形成本发明的多层制品。

[0050] 第一层 11 和第二层 12 之间的连结取决于连结时所述层的“外观”种类。

[0051] 例如，如果第一层 11 和第二层 12 均为片状，它们可通过施涂粘合剂点连结，以免产生致密层，或者使用已知的高频或超声技术，以免减少透气性表面。

[0052] 举例来说，另一种方法是将一个层铺展或辊轧在作为背衬的另一层上。

[0053] 在此情况下，铺展的层必须牢固地粘合在下面的背衬层上，以免分离。

[0054] 另外，这种层必须具有通过大规模铺展和辊轧技术形成于或置于下层上的性质。

[0055] **DARAMICO**<sup>®</sup>膜的聚合物聚乙烯层的分子量足够高，可避免其渗入微孔支承体的孔内，因此可适当地用于铺展，或者可分散在大于**CELGARD**<sup>®</sup>聚丙烯膜的孔的聚集体中。

[0056] 例如，下面是一种制造本发明的多层制品的方法：

[0057] - 在低表面张力的挥发性有机液体中制备第一层 11 的基本聚合混合物的溶液或分散体，以制备具有特定粘度的铺展溶液；

[0058] - 将溶液铺展施涂在作为背衬的第二层 12 的片材表面上，在其表面上形成涂层；

[0059] - 蒸发除去铺展层所用的挥发性组分，以促进铺展表面的交联反应；

[0060] - 干燥涂层以除去残余的水分，制得层叠制品。

[0061] 很明显，可以类似地施涂一个或多个另外的聚合物层并干燥，以达到所需的厚度。

[0062] 可通过背景技术中已知的标准铺展技术，例如辊铺展或喷射铺展技术，将聚合物溶液施涂在疏水性微孔膜制成的背衬上。

[0063] 图 2 显示了包括两个单独层的多层制品 10 的基本结构的一种变体。

[0064] 在此变体中，本发明的多层制品 100 包括由可渗透蒸气的微孔吸湿性材料制成的第一层 111，该第一层 111 被两个可渗透蒸气的防水性第二层 112 以夹心形式所界定。

[0065] 很显然，第一层 111 和第二层 112 的性质分别与上述第一层 11 和第二层 12 相同。

[0066] 另外，很显然，根据需要可以有层叠了一个或多个所述第一层和第二层的其他变体。

[0067] 也可通过在第一微孔层 11（或 111）上铺展含氟聚合物或任选的聚硅氧烷来提供第二层 12（或 112）。

[0068] 例如，该含氟聚合物可以是 DuPont 生产的商品名为**Zonyl**<sup>®</sup>的聚合物。

[0069] 也可通过将第一层 11（或 111）浸入含氟聚合物（例如**Zonyl**<sup>®</sup>）浴或聚硅氧烷浴中来提供第二层 12（或 112）。

[0070] 本发明多层制品的第二实施方式（见图 3）200，具有（例如）与上面的实施方式中所述相同的第一层 211，其第二层 212 是通过等离子沉积处理形成的膜。

[0071] 通过等离子沉积形成膜的想法来自以下令人惊讶的实验发现，即可以在室温和高真空条件下，通过“冷等离子体”聚合，使用硅氧烷有机化合物的蒸气在微孔背衬材料上形成超薄层，在不会影响背衬材料的一般性能、特别是渗透性的条件下提供防水性。

[0072] 实际上可通过(例如)基于硅氧烷的单体的等离子体聚合,在微孔背衬材料(由诸如聚乙烯或聚苯乙烯制得)上沉积聚合物(聚硅氧烷)层,从而形成防水性透气疏水膜。

[0073] 也可(例如)使用防油和防水含氟聚合物(例如DuPont生产的注册商标为Zonyl®的聚合物)进行沉积。

[0074] 等离子体根据其所达到的温度被分为热等离子体和冷等离子体;等离子体还被分为常压等离子体和真空等离子体。

[0075] 在制备本发明膜的冷等离子法中,在极低的压力(真空条件)下将气态或蒸蒸发的前体化合物引入反应室中。

[0076] 在反应室内,通过产生电场来激发前体,从而产生等离子条件。

[0077] 结果是,在置入反应室的任何基材的整个表面上沉积了聚合物的超薄聚合物层。

[0078] 等离子体聚合过程通过电场启动和实施,从而使反应室内的沉积层前体分解。

[0079] 一旦发生分解,便会形成离子和活性物质,它们引起和促进原子反应和分子反应,最终形成薄膜。

[0080] 通过等离子聚合形成的层可采用各种电场形式和不同的反应参数。

[0081] 通过选择可聚合的起始材料和反应条件来控制层的厚度,所述反应条件是(例如)单体沉积时间、处理时间、进行反应时的电子频率和所用的功率。

[0082] 在本发明中,等离子聚合在真空中进行。

[0083] 通常压力的范围为 $10^{-1}$ 至 $10^{-5}$ 毫巴。

[0084] 前体通常以纯相形式反应,反应时使用不可聚合的惰性气体,例如氩气;该惰性气体同时用作惰性稀释剂和促进前体聚合的载气。

[0085] 其它可用的气体为氧气、氦气、氮气、氟气、氙气和氨气。

[0086] 前体必须具有足以在中等真空中蒸发的蒸气压。

[0087] 等离子沉积过程的顺序通常是,首先将需要涂敷的背衬材料(在此情况下为第一层212)置入反应室内,然后使反应室达到所需的真空压力。

[0088] 一旦达到所述真空压力,便可开始等离子体聚合反应或预处理反应。

[0089] 进行等离子体聚合反应时,施加能够产生等离子体的放电,将蒸发的前体单体注入反应室内。

[0090] 当第一层的表面需要清洁时,需要预处理反应,在其中注入氩气或氮气之类的惰性气体,以清洁表面或提高聚合物膜的粘着性。

[0091] 在产生等离子体的放电过程中,单体与离子体的离子和电子撞击,使单体聚合。

[0092] 所得的聚合物沉积在室内的暴露表面上。

[0093] 膜的性质不仅与单体的结构有关,而且还与放电频率、所用功率、单体的流速和压力有关。

[0094] 孔隙率、表面形态和渗透性可根据反应条件变化。

[0095] 在达到所需沉积材料厚度时结束沉积过程。

[0096] 由于第一层212是由绝缘材料(例如聚乙烯是一种已知的绝缘度最高的材料)制成,为了保持等离子条件,需要进行射频发生器过程,使处理中的电场以13.56兆赫左右的频率振荡,施加的电场功率约为50-700瓦,真空度为 $10^{-1}$ 至 $10^{-5}$ 毫巴。

[0097] 关于处理的持续时间,已经通过研究发现,对于硅氧烷单体之类的前体,最佳时间

约为 160–600 秒；具体来说，最佳持续时间约为 420 秒。

[0098] 图 4 显示了包括两个单独层的多层制品 200 的基本结构的一个变体。

[0099] 在此变体中，本发明的多层制品 300 包括由可渗透蒸气的吸湿性微孔材料制成的第一层 311，该第一层 311 被两个可渗透蒸气的防水性第二层 312 以夹心状形式所界定。

[0100] 很显然，第一层 311 和第二层 312 的性质分别与上述第一层 211 和第二层 212 相同。

[0101] 另外，很显然，可以根据需要具有由一个或多个第一层和第二层层叠形成的其他变体。

[0102] 实际上已经观察到，所述发明解决了已知种类的可渗透蒸气的防水性多层制品中的问题。

[0103] 实际上提供了一种将第一微孔吸湿层和第二疏水层结合的多层制品，所述的层可以阻止任何液相流入，同时可以输送水蒸气可其他挥发性组分。

[0104] 加入第一层中以产生微孔结构的硅基填料是一种具有很大吸水倾向的高度吸湿材料；因此，第一层并不适合单独用作防水层，但是可非常有效地将汗液和水分从人体（对于服装为躯干或腿部，对于鞋为足部）输送走。

[0105] 另外，由于第一吸湿层和第二疏水层结构上都比目前使用的膜更牢固而且更厚，它们可以结合使用，而不需使用会降低它们对蒸气或空气的渗透性的背衬。

[0106] 关于这一点，由于多层制品（10, 100, 200, 300 等）具有结构性质，该制品可用作鞋的支承结构；例如，将所述多层制品与具有向上开口的踏面结合使用，用作透气防水鞋底的支承件。

[0107] 根据需要，这些层可通过施涂粘合剂点结合，以免产生致密层，或者使用已知的高频或超声技术结合，以免减少透气性表面，或者通过将一个层铺展或辊轧在另一个层上来结合。

[0108] 关于这一点，由于将第一层作为等离子沉积防水透气膜的背衬，可以达到更大的厚度而且不会影响对蒸气和空气的渗透性，因此可以通过铺展、辊轧或粘合将这两个层结合起来，来达到上述相同的目标和目的。

[0109] 应当注意，使用等离子沉积解决了第一层和第二层的一致性和粘着性的问题，这是由于等离子沉积的聚合物在背衬层上粘着的时间比（例如）常规铺展的时间长。

[0110] 另外，由于防水膜是在部分真空条件下沉积的，且由于可以在反应室内提前用高纯度的氩气对背衬材料进行清洁，因此可以完全避免会使沉积的防水层产生断裂、不连续、扭曲的杂质。

[0111] 如此构想的本发明可能具有许多改变和变体，所有这些改变和变体均在所附权利要求书的范围之内；所有这些细节可被其他技术上等价的元素所替代。

[0112] 实际上，只要能够符合具体应用，所用的材料及其尺寸根据技术的需要和情况可以是任意的。

[0113] 本申请要求其优先权的意大利专利申请第 PD2003A000314 号的内容参考结合入本文。

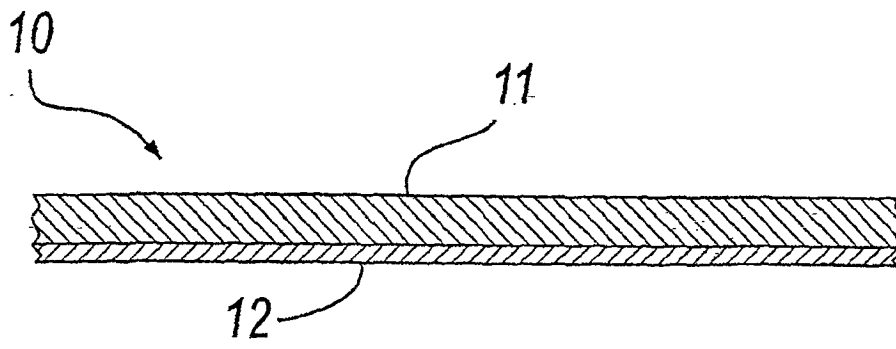


图 1

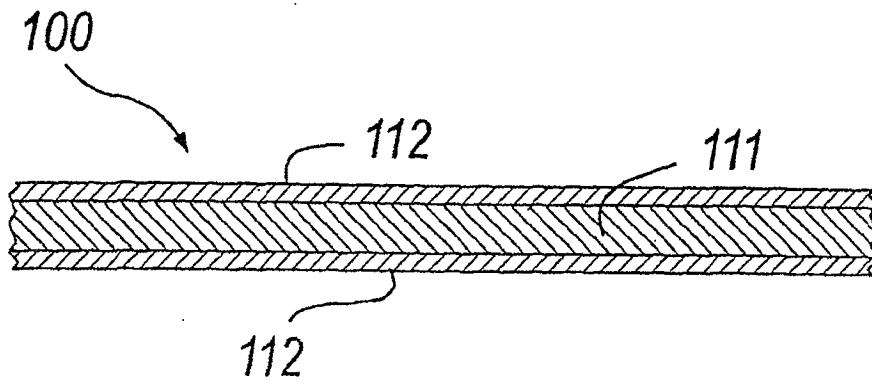


图 2

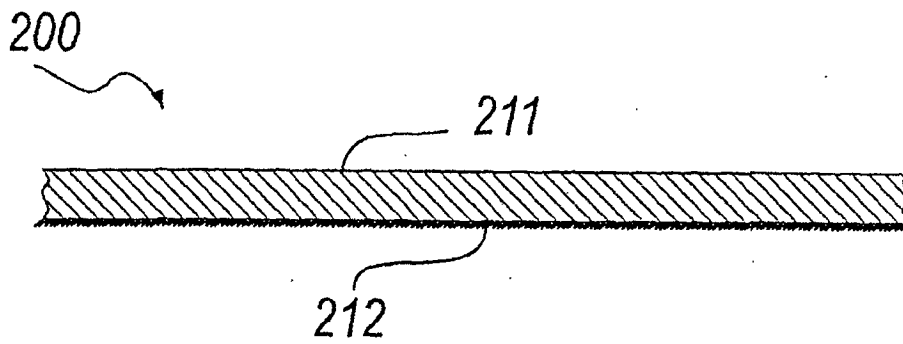


图 3

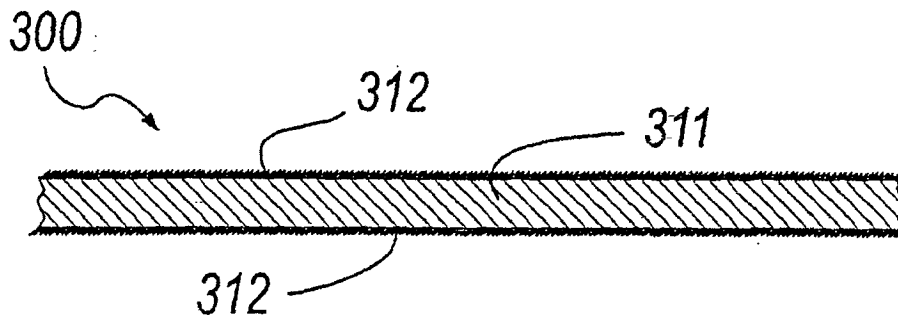


图 4