

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B32B 27/08  
A41D 31/02

(11) 공개번호 특2000-0022185  
(43) 공개일자 2000년04월25일

(21) 출원번호	10-1998-0710603		
(22) 출원일자	1998년 12월 24일		
번역문제출일자	1998년 12월 24일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/03338	(87) 국제공개번호	WO 1997/49552
(86) 국제출원출원일자	1997년 06월 25일	(87) 국제공개일자	1997년 12월 31일
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국		
	국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본		
(30) 우선권주장	19625389.6 1996년 06월 25일 독일(DE)		
	60/030,916 1996년 11월 14일 미국(US)		
(71) 출원인	베.엘. 고레 운트 어쏘시에이트 게엠바하 해리슨 로버트		
(72) 발명자	독일 푸츠브룬 데-85640 헤르만-오베르스-슈트라쎬 22 뷔거 볼프강 독일 뮌헨 데-81825 뵘클레르베크 30 폰 프라크슈타인 라이너 독일 바세르부르크 데-83512 카를-베만-슈트라쎬 17 슈테플 루돌프 독일 오이-미텔베르크 데-87466 쇼빈몰데 34 젠더 볼프강 독일 키르히하임 데-85551 슈미트베크 10		
(74) 대리인	나영환, 이상섭		

**심사청구 : 있음**

**(54) 가요성을 지닌 방수성 및 방유성 복합 재료**

**요약**

본 발명은 수증기 투과 특성이 개선되고, 소유성이 큰 공기 비통기성, 방수성, 수증기 통기성 복합 재료를 제공하고자 하는 것이다. 보다 넓은 의미에서, 이러한 복합 재료는 수증기 통기성 및 소유성이며, 방수성인 미소다공성 중합체층을 포함한다. 이러한 층은 수증기 분자가 통기되는 비통기성, 방수성, 중합체 층과 접촉된다. 본 발명의 또다른 특징에 의하면, 미소다공성, 수증기 통기성 중합체의 제3층이 또한 비통기성 중합체층의 다른면에 존재할 수 있다.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 방수성을 지니나, 수증기 통기성을 지니는 직물 재료에 특히 적절한 가요성 적층체 복합 재료 또는 이러한 재료로 제조된 의류에 관한 것이다.

**배경기술**

발포 미소다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 또는 다공성 폴리프로필렌의 층을 포함하는 우천용 소재는 널리 알려져 있으며, 이는 고어 등의 미국 특허 제4,194,041호 또는 헨의 미국 특허 제4,969,998호에 기재되어 있다. 고어의 미국 특허 제3,953,566호에 기재되어 있는 미소다공성 방수성 발포 폴리테트라플루오로에틸렌 소재는 특히 이러한 목적에 매우 적절하다. 이는 방수성을 띠나, 발한 형태로서 수증기가 통과되도록 하고 있다. 폴리테트라플루오로에틸렌 및 기타의 중합체 또한 이러한 목적에 사용되고 있다. 직물 분야에 사용되는 재료에 우수한 가요성을 부여하기 위해서는 미소다공성층이 가능한한 얇게 만들어져야만 한다. 그

러나, 막이 얇을수록 일반적으로 성능 손실을 나타내며, 얇은 피막은 발수성의 감소를 감수해야만 한다.

미국 특허 제4,194,041호에는 확산에 의해 수증기 분자를 전달하는 폴리에테르폴리우레탄 또는 폴리퍼플루오로설폰산을 포함하는 얇은 공기 비통기성(air impermeable) 피막을 주성분으로 하는 미소다공성 중합체상에 추가의 피막을 사용하는 것이 기재되어 있다. 얇은 피막을 사용하여 중합체를 통한 계면활성제의 및 오염 물질의 전달을 감소시킨다. 중합체의 화학적 구조로 인해서, 미소다공성 구조물상의 이러한 모노리식 피막은 중합체 소재를 통한 물 분자의 통과(수증기 통기성)가 우수한 것으로 나타났다. 이러한 필름은 가요성에 영향을 주지 않으면서, 복합 재료에 적절한 보호를 부여하도록 가능한 한 얇게 도포되어야 한다. 게다가, 수증기 통기성은 더 두꺼운 모노리식 필름의 경우 크게 열화된다.

미소다공성 소재를 위한 기타의 피막은 당업계에서 공지되어 있다. 예를 들면 EP 0581168(미츠비시)에는 폴리올레핀 막에 불소화 알킬 메타크릴레이트 및 불소화 알킬 아크릴레이트를 사용하는 것이 기재되어 있다. 이러한 물질은 중합체 기질에 물리적으로 결합되어 있으며, 가교 단량체를 포함한다. 이러한 물질은 불소화 용매내에서 일반적으로 용액의 형태로 도포된다. 피복후, 용매를 제거한다. 이러한 상황은 무정형 플루오로중합체 용액으로 중합체를 처리하는 방법과 유사하다(WO92/10532).

또한, 불소 함유 중합체 용액은 Teflon Af로 ePTFE를 피복시키기 위한 특허 문헌에 포함된다(EP 0561875). WO91/01791(겔만 Science Technology), EP 0561277(밀리포어), 미국 특허 제5,217,802호에는 불소 함유 단량체 및 가교제로 다공성 막을 처리하는 것이 제안되어 있다. 이러한 처리후 중합 반응을 실시한다. 발수성 마무리제로서 사용하기 위한 ePTFE와 관련된 퍼플루오로폴리에테르는 WO92/21715에 언급되어 있다.

발수 성능을 개선시키기 위해, 플루오로카본 에멀전이 분무된 소유화(oleophobicized) 및 소수화된 직물 기재는 EP 0594154에 기재되어 있다.

복합 재료막의 유형은 미국 특허 제4,969,998호에 알려져 있다. 이러한 막에서, 내부층의 소재는 부분적으로 미소다공성 외부층의 공극으로 투과된다. 미소다공성 외부층 소재로서, 미소다공성 발포 폴리테트라플루오로에틸렌이 제안되어 있다. 내부층의 경우, 폴리에테르-폴리티오에테르가 제안되어 있다. 후자의 소재는 어느 정도까지는 미소다공성 층의 공극을 채우지만, 이는 밀집된 무정형 비다공성을 띤다. 이러한 복합 재료는 초기에 기재된 적층체의 수증기 전달율보다 높은 것으로 보고되어 있다. 그러나, 복합 재료를 우천용 의류의 직물 적층체로서 사용하는 경우, 이는 극한의 운동경기 하중 및 관련된 다량의 발한 형성시에 잔류물을 남기지 않으면서 대기중으로 발한을 발산시킬 수는 없다. 의류의 내부에 잔류하는 액체 발한은 착용의 느낌 및 안락감에 불리하게 영향을 미친다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 제1 목적은 방오성, 특히 오일 오염물에 대한 방오성이 개선된 가요성, 방수성, 수증기 통기성 복합 재료를 제공하고자 하는 것이다. 소유성의 증가로 인해서 의복 및 분리 용도에서의 복합 재료의 유용성이 향상된다.

본 발명의 제2 목적은 수증기 전달율이 개선된 복합 재료를 제공하고자 하는 것이다.

본 발명의 복합 재료는 가요성, 방수성, 소유성, 수증기 통기성 복합 재료이다.

본 발명의 가장 간단한 제1 실시양태에서, 복합 재료는

(a) 수증기 통기성, 소유성 및 방수성 미소다공성 중합체 필름층 (이때 이 필름층은 하기의 중합체층에 접착되어 있음),

(b) 수증기 통기성, 공기 비통기성 중합체층을 포함한다.

미소다공성 중합체는 한면에서 다른면으로 상호 연결된 연속 공기 통로를 형성하고 있는 내부 구조를 통한 공극을 포함하고 있다.

본 발명의 제2 실시태양에서, 본 발명의 복합 재료는 전술한 층 (a) 및 층 (b)만을 포함한다.

본 발명의 제3 실시태양에 있어서, 미소다공성 중합체의 제3 층인 층 (c)는 공기 비통기성 중합체 층의 다른면상에 존재할 수 있다. 또한, 층 (c)는 수증기 통기성을 지닌다. 이는 층 (a)에 사용된 것과 동일한 중합체로 제조될 수 있거나 또는 상이한 중합체로 제조될 수 있다. 동일한 중합체로 제조되는 것이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 특징에 있어서, 미소다공성 중합체층은 다공성 발포 폴리테트라플루오로에틸렌 (ePTFE) 필름으로 예시된다.

이러한 제2 실시태양의 한예에서, 막 (c)는 소수성일 수 있다. 다른 예로서는 소유성일 수 있다. 또는 소유성을 띠지 않을 수 있다. 또는 친수성일 수 있다.

층 (a)는 반복 펜던트 불소화 측쇄를 갖는 중합체와 같은 소유성 중합체로 처리되어 소유성을 띤다. 트리플루오로메틸기는 중합체 주쇄에 따라 좌우되는 반복 펜던트 알킬 퍼플루오로알킬기의 말단에 존재할 수 있다. 특히 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 주쇄를 갖는 중합체가 유용하다. 한 특징에 있어서, 미소다공성 필름은 중합체 주쇄가 부착된 퍼플루오로알킬기  $CF_3-(CF_2)_n$ 를 갖는 재료로 피복되는 ePTFE로 구성되며, 이때 n은  $\geq 0$ 이다.

후자의 경우에 있어서, 즉 층 (c)가 친수성인 경우, 이러한 층을 포함하는 복합 재료를 의복에 사용하여 이러한 층이 최내층이 되는 경우에는 수증기 전달율이 본 발명의 다른 3층 복합 재료의 한면의 수증기 전달율보다 내부에서 외부로의 투과율이 훨씬 크게 되는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상은 액체가 경계면상에 존재하게 되는 경우 중간층 (b)의 수증기 전달율이 과량으로 증가하게 되는 사실에서 기인할 수 있다. 친수 특성을 갖는 미소다공성 내부층은 스폰지 유형과 같이 작용하며, 형성된 발한을 흡수하고, 더

넓은 부위에 분포되어 내부 확산층에 대한 경계층상의 각각의 물 분자가 용이하게 통과하거나 또는 고농도의 용액이 되어 외부면으로 매우 빠르게 이동 또는 확산된다.

미소다공층 (c)는 미국 특허 제5,209,850호에 기재된 바와 같은 방법을 사용하여 친수성을 띠게 할 수 있다. 미소다공성 중합체가 친수성을 띠게 하는 방법은 미국 특허 제5,352,511호 및 제5,354,587호의 두 특허 문헌에 기재되어 있다. 또한, DE-A-4243955호에는 플루오로중합체의 초기 발수층이 친수성을 띠게 되는 것과 관련되어 있다. 기타의 처리 방법은 하기에 기재되어 있다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 용어 정의

용어 '가요성'이란 용이하게 구부러지는, 즉 유연하다는 것을 나타낸다.

용어 '방수성'이란 13.8 kN/m<sup>2</sup>의 수압에서 소재가 방수성을 띠는 것을 나타낸다.

용어 '소유성'이란 소재의 방수성이 1 이상인 것을 나타낸다.

용어 '미소다공성'이란 소재가 내부 구조를 통해 한 표면으로부터 다른 표면으로 상호 연결된 연속 공극 통로를 형성하는 매우 작은 미소 공극을 갖는 것을 나타낸다.

용어 '공기 비통기성'이란 후술되는 거리(Gurley) 테스트에 의해 측정된 바와 같이 2 분 이상동안 기류가 관찰되지 않는 것을 나타낸다.

용어 '수증기 통기성'이란 24 시간당 1,000 g/m<sup>2</sup> 이상, 바람직하게는 24 시간당 2,000 g/m<sup>2</sup>인 MVTR을 나타낸다.

용어 '친수성' 물질이란 압력을 가하지 않은 상태에서 액체로 처리되었을 때 공극이 액체로 채워지는 다공성 소재를 나타낸다.

용어 '접착된'이란 층 (a)의 공극으로 층 (b)의 완전 또는 부분적인 층-대-층 표면 접촉 또는 함침을 나타낸다.

층 (a) 및 (b)에 적절한 미소다공성 중합체의 예로는 플루오로중합체, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌; 폴리아미드; 폴리에스테르; 폴리설폰, 폴리(에테르설폰) 및 이의 조합물, 폴리카보네이트, 폴리우레탄 등이 있다. 가요성을 얻기 위해서 층은 얇아야 한다.

층 (a)의 미소다공성 중합체가 본래 소유성이 아닌 경우, 이는 소유성 물질로 처리하여 소유성을 띠도록 할 수 있다. 일반적으로 중합체에 소유성 물질을 도포하는 것은 표면에서 액체를 침액, 도색, 분무, 롤러 피복 또는 브러쉬 처리하는 것과 같은 재료의 용액 또는 라텍스 분산액 또는 용융물과 같은 액체 형태의 물질을 도포함으로써 이루어진다. 미소다공성 구조의 내부 표면이 피복될 때까지, 그러나 층의 수증기 전달 특성을 파괴시키거나 또는 크게 감소시킬 정도로 공극을 채우지는 않을 때까지 도포를 실시한다. 그래서, 소유성 중합체의 존재는 다공도에 거의 영향을 미치지 않으며, 즉 미소다공성 중합체내의 공극을 형성하는 벽면이 소유성 중합체의 얇은 피막만을 갖게 되는 것이 바람직하다. 소유성 재료의 도포는 농도, 용액 또는 분산액의 고형분 함량을 달리하거나 및/또는 도포 온도 또는 압력을 달리하여 이를 수 있다.

통상의 소유성 조성물은 소유성 플루오로카본 화합물이다. 예를 들면 플루오로카본은 퍼플루오로알킬기 CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>를 포함하는 것이 될 수 있으며, 이때, n은 ≥0이다.

CF<sub>3</sub> 측쇄를 갖는 비극성 퍼플루오로폴리에테르, 예를 들면 오시몽에서 시판하는 Fomblin Y; 듀폰에서 시판하는 Krytox;

극성 단일작용성 퍼플루오로폴리에테르 PFPE를 포함하는 비극성 퍼플루오로에테르의 혼합물(오시몽에서 시판하는 Fomblin 및 Galden MF 등급);

포스페이트, 실란 또는 아마이드 말단기를 갖는 예를 들면 Galden MF와 같은 극성 수불용성 PFPE;

단량체 또는 중합체 형태의 불소화 알킬 메타크릴레이트 및 불소화 알킬 아크릴레이트를 갖는 비극성 PFPE의 혼합물 등의 화합물 또는 소유성 물질의 유형을 사용할 수 있다.

전술한 화합물은 예를 들면 수성 형태의 용액 또는 에멀전내에서 UV 방사에 의해 가교시킬 수 있다.

PFPE계 미세에멀전(EP 0615779 참고, Fomblin Fe20 미세에멀전);

실록산 및 퍼플루오로알킬 치환된 (메트)아크릴레이트의 공중합체계 에멀전(핵스트);

적어도 헥사플루오로프로펜 또는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르를 포함하는 단일 성분인 퍼플루오르화 또는 부분 불소화된 공중합체 또는 삼원공중합체계 에멀전;

퍼플루오로알킬 치환된 폴리(메트)아크릴레이트 및 공중합체계 에멀전(아사히 글래스, 핵스트, 듀폰 및 기타의 제품);

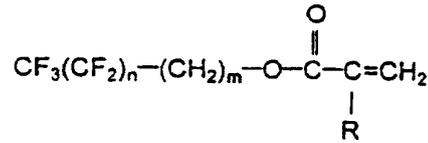
퍼플루오로알킬 치환된 폴리(메트)아크릴레이트 및 공중합체계 미소에멀전(우, 미국 특허 제5,539,072호, 미국 특허 제5,460,872호);

고분자전해질 및 장쇄 퍼플루오르화 계면활성제의 착물(미국 특허 제4,228,975호 참고), 바람직하게는 PFPE-COOH(말단 카르복실기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르), 퍼플루오로카르복실산, CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH(n > 6)인 참고 문헌에 따라 사용될 수 있는 화합물;

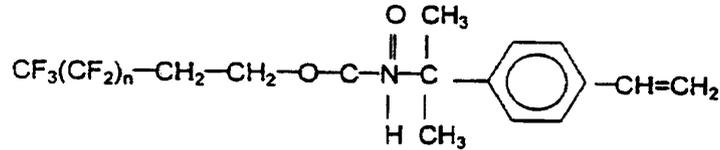
퍼플루오로알킬설폰산, 예  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2\text{OH}(n > 6)$ 을 사용할 수 있다.

한 실시태양에 있어서, 피막은 다양한 PFPE 또는 다양한 PFPE 조합물의 무용매계를 포함한다.

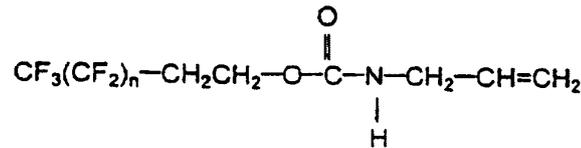
$-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$  측쇄기는 중합체에 매우 낮은 표면 에너지 값을 부여하여 우수한 방유성 및 방수성을 부여하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 대표적인 소유성 중합체는 펜던트 퍼플루오로알킬기를 갖는 유기 단량



체로부터 제조될 수 있다. 이들의 예로는 화학식 [이때 n은 1~21의 기수이며, m은 1~10의 기수이고, R은 H 또는  $\text{CH}_3$ ]의 말단 퍼플루오로알킬기를 갖는 플루오로알킬 아크릴레이트 및 플루오로알킬 메타크릴레이트; 화학식



의 플루오로알킬 아릴 우레탄;



의 플루오로알킬 알릴 우레탄; 플루오로알킬 우레탄 아크릴레이트; 플루오로알킬 아크릴아미드; 플루오로알킬 설폰아미드 아크릴레이트 등이 있다.

퍼플루오르화 알킬 말단기  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ 에서, n이 한자리수(single number)인 화합물을 제조하기가 어려우며, 말단기는 통상적으로 n이 주로 5, 7, 9의 혼합인 여러 가지 사슬 길이를 갖는 기의 혼합인 것으로 이해한다.

이러한 중합체 및 이의 제조 방법은 당업자에게 알려져 있다.

바람직한 한 특징에 있어서, 이러한 소유성 중합체는 중합체 입자의 직경이 0.01~0.5  $\mu\text{m}$  범위내의 나노 입자인 수성 라텍스로부터 전달된다. 이러한 미세에멀전으로부터 제조된 입자는 예를 들면 우의 미국 특허 제5,539,072호 및 우의 미국 특허 제5,460,872호에 기재되어 있다.

공기 비통기성 중합체층 (b)은 수증기 통기성이며, 이는 이의 분자 구조를 가로질러 각각의 물 분자를 수송한다. 이러한 현상은 널리 알려져 있다. 그러나, 이의 특성으로 인해서, 액체 및 기체의 대량의 수송은 억제된다. 층은 매우 얇으며, 기재 및 차단층으로서 작용하게 된다. 층 (b)의 예로는 폴리우레탄 또는 코폴리에테르, 코폴리에스테르 또는 실리콘 등이 있다. 이러한 중합체에서, 특히 폴리우레탄은 수증기 분자의 통과와 중합체쇄내의  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 의 반복 옥시에틸렌 단위의 존재에 의해 촉진된다. 이러한 특성의 폴리우레탄은 헨의 미국 특허 제4,532,316호 뿐 아니라, 고어의 미국 특허 출원 제4,194,041호 및 미국 특허 제4,942,214호에 기재되어 있다. 에틸렌 옥시 단위 양은 예를 들면 70% 이상으로부터 10%에 이르는 다양한 함량으로 변화될 수 있다. 미국 특허 제4,725,481호 및 미국 특허 제4,493,870호에 기재된 것과 같은 코폴리에테르 및 코폴리에테르에스테르도 또한 유용하다. 폴리에틸렌이민, 폴리옥시에틸렌아민, 폴리옥시프로필렌아민 및 폴리비닐아민, 폴리아크릴도 또한 유용하다. 이러한 중합체의 독립 기포 발포물도 또한 유용하다.

공기 비통기성 중합체층 (b)은 다수의 방법중 하나에 의해 소유성 중합체층 (a)과 결합되어 있다. 공기 비통기성 중합체는 액체 혼합물로부터의 액체 형태로 도포될 수 있거나 또는 고형의 시이트 형태로 도포될 수 있다. 중합체가 시이트 형태인 경우, 이는 통기성 접착제를 사용하거나 또는 닢 롤에 시이트를 통과시켜 소유성 막에 적층시킬 수 있다. 이러한 변형예에서, 미소다공성 중합체층은 분무 또는 롤 피복 등을 비롯한 임의의 기타의 통상의 방법에 의해 브러쉬 처리 또는 피복에 의해 처리될 수 있다. 층 (b)에 대해 편리한 중합체는 예를 들면 등록상표 Hypol 2000과 같은 수증기 통기성 공기 비통기성 폴리우레탄이다. 이는 도포 예비가교되거나 또는 도포후 가교될 수 있다.

미소다공성 중합체를 처리하여 이들이 친수성을 띠게 하므로써 층 (c)으로서 유용하게 하는데 사용될 수 있는 재료의 예로는 테트라플루오로에틸렌 및 비닐아세테이트, 폴리아크릴산 및 이의 공중합체, 폴리아크릴아미드 및 이의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트(PVA), 폴리스티렌설포네이트; 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 또는 폴리프로필렌 글리콜(PPG), 친수성 실리콘; 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제 또는 혼합물 및 이들의 착물 등의 수성, 알콜성 또는 수성/알콜성 용액이 있다. 친수성 재료를 사용하여 처리하는 것은 소유성 물질을 사용하여 처리하기 위한 전술한 것과 동일한 방법으로 실시한다.

층 (c)가 존재하는 3 층 복합 재료의 제조 방법도 동일하다. 미소다공성층 (c)은 경우에 따라서 이들이 소유성 또는 친수성을 띠도록 예비처리할 수 있다. 이는 전술한 바와 같이 층을 부착시키기 전 또는 후에 실시할 수 있다.

3층의 복합 재료를 제조하는 한 방법에 있어서, 경화제를 사용한 예비가교된 폴리우레탄 수지는 롤 피복기에 의해 ePTFE의 제1 필름에 도포된다. 예를 들면, 이러한 피막의 중량은 10  $\text{g}/\text{m}^2$ 이 될 수 있다. 그후, 기타의 미소다공성 ePTFE층을 도포하고, 이와 같은 방법으로 결합된 층을 2개의 가압 롤사이의 간극에 통과시켜 아직 완전 가교되지 않은 수지를 어느 정도로 미소다공성 구조로 가압시키고, 이를 공극에 관통시킨다. 그러나, 폴리우레탄 수지는 DE-PS2925318호에 기재되어 있는 바와 같이 층들중 하나에 마무리 필름으로서 접착되거나 또는 적층될 수 있다. 그후, 미소다공성 필름의 한층[층 (a)]은 발유성을 띠게 된다.

다른 층은 전술한 처리에 의해 친수성 또는 소유성을 띠게 되거나 또는 미처리 상태로 남게 된다.

사용된 ePTFE층의 층 두께, 밀도 및 공극 크기는 용도에 따라 좌우될 수 있다.

본 발명의 복합 재료는 한면 또는 양면의 직물에 적층될 수 있으며, 생성된 소재를 사용하여 방수성을 띠나, 수증기는 통기되는 의복을 만든다.

복합 재료는 우의 또는 운동복과 관련하여 사용될 수 있다. 물론, 복합 재료는 또한 증류물, 하수 오물 농축물, 과즙 농축물 또는 생물계에서 또는 투석 용도에서의 용액으로부터 저 분자량의 분자를 제거하는데 사용될 수 있는 기타의 산업적 용도로 사용될 수 있다. 이러한 용도에 대한 필요 조건은 농축된 혼합물의 기타의 분자에 대한 용해도보다 분자를 통과시키기 위한 용해도가 더 높아야만 하는 중간층의 선택적 확산 양상이다.

층 (c)가 친수성인 실시태양에 있어서, 복합 재료는 핀 홀(pin hole) 등의 존재가 누출을 야기하지 않는 점에서 이롭다. 내부상에서의 홀을 경유한 물 투과, 즉 착용자의 신체와 마주하는 면에서 우선 물방울을 형성하게 된다. 그러나, 이러한 물방울은 다시 모세관 힘에 의해 내부층으로 전달되며, 중간층 (b)으로 전달된다. 이러한 표면상에서는 물이 표면에 분포하여 이로부터 외부에 증기로서 '전달'된다.

테스트 절차

통기성/공기 비통기성-걸리 넘버 테스트

걸리 넘버는 하기와 같이 얻었다.

샘플의 통기에 대한 저항을 더블유. & 엘.이. 걸리 앤 선즈가 제조한 걸리 덴소미터(Gurley densometer, ASTM D726-58)로 측정하였다. 결과는 테스트 샘플 6.54 cm<sup>2</sup>을 1.215 kN/m<sup>2</sup> H<sub>2</sub>O의 압력 강하로 통과시켜 공기 100 cm<sup>3</sup>에 대한 초 단위 시간의 걸리 넘버를 기록하였다. 120 초 간격에 걸쳐서 공기 통과가 관찰되지 않는 경우 재료는 공기 비통기성을 지니는 것으로 한다.

발유성 테스트

이 테스트에서, 필름 복합 재료를 테스트할 경우 AATCC 테스트 메소드 118-1983을 사용하여 오일 등급을 측정하였다. 필름 복합 재료의 오일 등급은 복합 재료의 양면을 테스트하는 경우 얻은 2 가지의 등급의 하한치로 하였다. 수치가 높을수록 발유성이 우수하다. 1 이상, 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상이 바람직하다.

직물로 적층된 필름 복합 재료를 테스트하는 경우, 테스트를 하기와 같이 변형시켰다. 테스트 오일 3 방울을 직물 표면에 놓았다. 유리판을 오일 방울의 상부에 직접 배치하였다. 3 분 후, 적층체의 이면에서의 테스트 오일에 의한 투과 또는 오염을 나타내는 외관 변화에 대해 조사하였다. 적층체의 오일 등급은 적층체를 통해 젖게 되지 않거나 또는 오일에 노출된 이면으로부터 눈에 띄는 오염을 야기하지 않는 경우 수치가 높은 오일에 상응하게 된다. 수치가 높을수록 발유성은 우수하게 된다. 1보다 큰, 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상, 가장 바람직하게는 6 이상인 것이 바람직하다.

수증기 투과율 테스트(MVTR)-방법 A

본 테스트에서, 35 중량부의 아세트산칼륨 및 15 중량부의 증류수로 구성된 약 70 ml의 용액을 마운트에서의 내경이 6.5 cm인 133 ml의 폴리프로필렌 컵에 넣었다. 미국 델라웨어주 뉴웍에 소재하는 더블유.엘. 고어 앤 어쏘시에이츠, 인코포레이티드에서 시판하며, 아세트산칼륨을 사용하는 크로스비의 미국 특허 제 4,862,730호에 기재되어 있는 방법으로 테스트한 바와 같이 24 시간당 최소 MVTR이 약 60,000 g/m<sup>2</sup>인 발포 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필름을 용액을 함유하는 컵의 주둥이에 열 용착시켜 팽팽하고 새지 않는 미소다공성 차단체를 형성하였다. 유사한 발포 PTFE 필름을 수조의 표면에 장착시켰다. 온도 조절 및 물 순환조를 이용하여 수조 어셈블리를 23°C ± 0.2°C로 조절하였다. 테스트하고자 하는 샘플을 테스트 절차 실행 이전에 23°C의 온도 및 50%의 상대 습도 조건에 두었다. 샘플을 넣어 테스트하고자 하는 미소다공성 중합체 필름이 수조의 표면에 장착된 발포 폴리테트라플루오로에틸렌 필름과 접하도록 하고, 컵 어셈블리의 투입 이전에 직물 적층체에 15 분 이상 동안 평형화시키고, 필름 적층체에는 10 분이상 평형화시켰다. 컵 어셈블리를 1/1000 g 가까이로 평량하고, 이를 테스트 샘플의 중앙에 역상 방식으로 놓았다. 상기 방향으로의 확산에 의해 물 흐름을 제공하는 수조내의 물과 포화 염 용액사이의 구동력에 의해 물 전달이 제공된다. 샘플을 15 분동안 테스트하고, 컵 어셈블리를 꺼내고, 다시 평량하였다. MVTR을 컵 어셈블리로부터 중량 이득으로부터 계산하였으며, 이를 24 시간당 샘플 표면적 m<sup>2</sup>당 물의 g 단위로 나타내었다.

수증기 투과율 테스트(MVTR)-방법 B

샘플을 물에 직접 가한 것, 즉 수조의 표면에 장착시키는 PTFE 필름을 사용하지 않은 것을 제외하고, 방법 A와 동일하게 하여 본 방법을 실시하였다.

## 실시에

실시에 1

더블유.엘. 고어 앤 어쏘시에이츠, 인코포레이티드에서 시판하는 발포 미소다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필름을 피복시켜 소유성 발포 미소다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필름을 제조하였다. 피복 이전의 필름의 공칭 공극 크기는 0.2 마이크로이며, 중량은 약 23 g/m<sup>2</sup>이고, 두께는 약 65 μm이며, 걸리 넘버는 7.5 초이었다.

미국 특허 제5,539,072호(본 명세서에 참고로 인용함)의 실시에 1B에 기재된 바와 같이 제조하여 피복시킨 후 200°C에서 건조시킨 필름에 대한 오일 등급이 8이 되도록 하여 제조한 더블유.엘. 고어 앤 어쏘시에이츠, 인코포레이티드에서 시판하는 펜던트 퍼플루오로알킬 측쇄를 갖는 유기 중합체의 수성 라텍스로

필름을 처리하여 필름이 소유성을 띠도록 하였다. 걸리 넘버는 14 초이었으며, 이는 공극이 여전히 연속적이라는 것을 나타낸다. 소유성 필름을 핵사메틸렌 디아민 경화제를 사용한 등록상표 Hypol 2000(더블유.알. 그레이스 앤 컴파니) 예비중합체로 피복시켜 본 발명의 제1 실시태양의 복합 재료를 생성하도록 하였다. 복합 재료는 수증기를 쉽게 투과시키지만, 공기는 통기시키지 못하였다. 복합 재료를 수증기 통기 및 발유성에 대해 테스트하여 MVTR은 24 시간당 11,000 g/m<sup>2</sup>이었으며, 공기 비통기성 중합체 층으로부터의 필름면상에서 측정된 오일 등급은 8이었다.

걸리 테스트에서, 기류는 관찰되지 않았으며, 이는 완전 공기 비통기성 폴리우레탄 피막이 도포되었다는 것을 예시한다.

복합 재료는 폴리에스테르 직물에 점 형상으로 도포하였다. 필름 복합 재료는 연속 폴리우레탄층이 직물과 대향하도록 배치된다. 폴리우레탄층이 물쪽으로 향하는 경우 24 시간당 11,000 g/m<sup>2</sup>의 방법 A를 사용한 MVTR을 이 적층체에 대해 측정하였다.

반대로, 등록상표 Hypol 2000으로 피복시켰으나, 유기 중합체의 수성 라텍스로 처리하지 않은 발포 미소다공성 폴리테트라플루오로에틸렌 복합 재료의 MVTR은 오일 등급이 0이었다. MVTR은 방법 A에 측정하여 14,230이었다.

#### 실시예 2

더블유.엘. 고어 앤 어쏘시에이츠, 인코포레이티드에서 시판하는 발포 미소다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필름을 피복시켜 소유성 발포 미소다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필름을 제조하였다. 피복 이전의 필름의 공칭 공극 크기는 0.2 마이크론이며, 높이는 약 23 g/m<sup>2</sup>이고, 두께는 약 65 μm이며, 걸리 넘버는 7.5 초이었다. 미국 특허 제5,539,072호의 실시예 1B에 기재된 바와 같이 제조하여 피복 후 200°C에서 건조시킨 필름에 대한 오일 등급이 8이 되도록 하여 제조한 더블유.엘. 고어 앤 어쏘시에이츠, 인코포레이티드에서 시판하는 펜던트 퍼플루오로알킬 측쇄를 갖는 유기 중합체의 수성 라텍스로 필름을 처리하여 막이 소유성을 띠도록 하였다. 걸리 넘버는 14 초이었다.

그후, 2개의 별개의 층 사이에 등록상표 Hypol 2000 예비중합체를 사용하여 납 롤을 통해 2 개의 층을 동시에 통과시켜 등록상표 Hypol 2000 예비중합체와 함께 상기 피복된 필름의 2 개의 별도의 층을 접합시켰다. 납 상에서의 압력을 등록상표 Hypol 2000 예비중합체 부분에 가하여 피복된 필름의 두 층을 통과하도록 하였다. 그후, 복합 재료 구조물을 습기 경화되도록 하였다. 그리하여 생성된 소유성 복합 재료 구조물은 수증기를 용이하게 통기시키나, 공기는 투과시키지 못하였다. 발유성에 대해 테스트하는 경우 복합 재료 구조물은 복합 재료의 양면상에서 측정된 발유도가 8이었다. 걸리 테스트를 사용하였을 때 기류는 관찰되지 않았다.

공기 통기성이 결여되어 있다는 것은 완전 공기 비통기성 중합체 피막이 도포되었다는 것을 의미한다. 방법 A를 사용한 복합 재료의 MVTR은 24 시간당 7,000 g/m<sup>2</sup>이었다.

#### 실시예 3

포스페이트기를 포함하며, 평균 분자량이 850 g/몰인 소유성 재료, Galden MF 201(오시몽), 모노트리플루오로메틸-폴리-옥시퍼플루오로알킬렌-메틸렌 폴리옥시메틸렌 포스페이트 및 비스트리플루오로메틸-폴리-옥시퍼플루오로알킬렌-메틸렌 폴리옥시메틸렌 포스페이트는 극성이며, 실온에서의 점조도가 왁스 점조도 정도로 매우 점성이 큰 것이다. 이를 50~70°C로 가열시키고, 미국 특허 제4,942,214에 기재된 MDI 및 알킬렌 옥시드의 수증기 통기성 (통기성) 폴리우레탄 예비중합체로 피복시킨 발포 폴리테트라플루오로에틸렌 미소다공성 필름의 한면에 가열 롤을 사용하여 롤 피복시켜 도포하였다. Galden 피막 중량은 납 조절 및 롤러 가압으로 조절하여 1.0±0.2 g/m<sup>2</sup>의 추가량(add-on)을 얻었다. Galden 피막을 폴리우레탄 피막의 대향면에 도포하였다.

피막을 균질화 및 열경화시키기 위해, 피복 단계 이후, 0.5~5 분의 체류 시간동안 150~170°C의 연속 오븐내에서 가열하였다.

MF201이 피복된 면에서 측정된 오일 등급은 40이었다. 방법 A를 사용한 MVTR은 24 시간당 22,000 g/m<sup>2</sup>이었다. 화학 안정성 또는 영구성은 60°C에서 세척 테스트를 실시하여 평가하였다. 복합 재료는 세척후에도 소유성을 유지하였다.

#### 실시예 4

피막 중량을 1±0.2 g/m<sup>2</sup> 대신에 2±0.3 g/m<sup>2</sup>으로 한 것을 제외하고, 실시예 3을 반복하였다. 피막 재료, 열 처리 및 피복 기술은 그대로 사용하였다.

MF-201이 피복된 면에서 측정된 오일 등급은 60이었다. 방법 A를 사용한 MVTR은 24 시간동안 20,500 g/m<sup>2</sup>이었다. 화학 안정성 또는 영구성은 60°C에서 세척 테스트를 실시하여 평가하였다. 복합 재료는 세척후 또는 퍼클로로에틸렌을 사용한 드라이 클리닝후에도 소유성을 유지하였다.

#### 실시예 5

피막 중량을 5±1 g/m<sup>2</sup>으로 한 것을 제외하고, 실시예 3에서와 같이 피막 재료, 열 처리 및 피복 기술은 그대로 사용하였다. MF-201이 피복된 면에서 측정된 오일 등급은 70이었다. 방법 A를 사용한 MVTR은 24 시간동안 19,000 g/m<sup>2</sup>이었다. 복합 재료는 세척후에도 소유성을 유지하였다.

#### 실시예 6

a) 65%의 MF 201 및 35%의 Fomblin의 혼합비로 소유성 비극성 폴리플루오로폴리에테르(Fomblin VAC 2 5/6) 몰 중량 3300 g/몰, 이태리 오시몽 스파)와 Galden MF 201의 혼합물을 사용하였다. 피막 및 열 처리는 실시예 3과 같이 그대로 사용하였다. 피막 중량은 24 시간당 2±0.2 g/m<sup>2</sup>이었다. 피복된 면에서 측정된 오일 등급은 40이었다. MVTR은 24 시간당 20,000 g/m<sup>2</sup>이었다.

b) 80%의 MF201 및 20%의 Fomblin으로 혼합비를 조절한 것을 제외하고, a)를 반복하였다.

피막 중량은  $2 \pm 0.2$  g/m<sup>2</sup>으로 평량하여 측정하였다. PFPE 혼합물로 피복한 면에서의 오일 등급은 6이었다. 방법 A를 사용한 MVTR은 24 시간동안 19,000 g/m<sup>2</sup>이었다.

재료는 세척후에도 소유성을 유지하였다.

Fomblin VAC 25/6은 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로-옥시드화, 중합된 1-프로펜이며, 분자량은 3,300 g/몰이었다.

실시에 7

통기성 폴리우레탄으로 피복된 ePTFE 복합 재료 막의 소유화 방법을 하기 처리 단계로 실시하였다.

재료의 다공성면(실시에 3 참조)을 1:2 이소프로판올/물로 수화시켰다.

고분자 전해질 용액(하기 표 참조)을 롤 피복으로 도포하였다. 이후, 수성 플루오로 계면활성제 용액을 도포, 압착, 건조시키고, 150°C에서 재료를 열 경화시켰다.

결과를 하기 표 1에 제시한다.

[표 1]

고분자 전해질	플루오로 계면활성제 (중량%)	오일 등급
폴리알릴아민(PAA)(0.1 N) (알드리치 케미칼 컴파니, 인코포레이티드)	5% 강도의 FC 99(3엠)	>2
PAA(0.1 N)	FE 20 AG(오시몽)	>2
폴리에틸렌아민(PEI)(0.1 N) G100	5% 강도의 FC 99(3엠)	>2
G100(0.1 N)	FE 20 AG(오시몽)	>2

실시에 8

사용된 피막 재료는 20%의 Nuva/80%의 이소프로판올의 혼합비로 불소화 측쇄를 갖는 폴리실록산(Nuva 4190, 획스트 시판)이었다. 피복 기술 및 열 처리는 실시에 3에 기재된 바와 같이 실시하였다. 피막 중량은  $2.5 \pm 0.2$  g/m<sup>2</sup>이었다. 피복된 면에서 측정된 오일 등급은 6이었다. 방법 A를 사용한 MVTR은 24 시간당 19,000 g/m<sup>2</sup>이었다.

실시에 9

실온에서 점도가 낮은 미세에멀전 FE 20 AG(오시몽)를 실시에 3에 기재된 폴리우레탄 및 발포 PTFE 복합 재료의 미소다공성 중합체 면상에서 롤 피복하였다. 피막 중량은 납 조절 및 롤러 압력으로 조절하여  $2.0 \pm 0.2$  g/m<sup>2</sup>의 추가량을 얻었다.

FE 20 AG는 물중의 Fomblin 미세에멀전이며, 25°C에서의 밀도는 1.16 g/ml이었으며, 암모니아로 중화된 Galden MF 310; Galden MF 3100, 트리플루오로메틸-폴리옥시퍼플루오로알킬렌-메틸렌 카르복실산으로 구성되어 있다.

피막을 균질화 및 열경화시키기 위해, 피복 단계 이후, 5 분의 피복된 재료의 체류 시간동안 150~170°C의 연속 오븐내에서 필름을 처리하였다. 방법 A를 사용한 MVTR은 24 시간당 17,500 g/m<sup>2</sup>이었으며, 오일 등급은 >2이었다.

실시에 10

사용된 피막 재료는 퍼플루오로폴리에테르 Fomblin Y VAC 06/6(분자량 1800 g/몰, 오시몽)이었다.

피복 롤상에서 필름을 40~60 m/분의 선속도로 안내하여 미소다공성 필름면(실시에 3과 유사한 기재)에 퍼플루오로폴리에테르를 도포하였다. 필수 피복 점도를 얻기 위해, 롤을 50~70°C로 가열하였다. 도포된 피막을 12~18 초의 체류 시간동안 130°C의 연속 오븐내에서 균질화시켰다. 추가량은  $3.5 \pm 0.5$  g/m<sup>2</sup>이었다. 피복된 미소다공성 구조물의 스캐닝 전자사진으로 구조물의 내부 면만이 피복되었다는 것을 알았다. 방법 A를 사용한 MVTR로 나타낸 수증기 투과도는 24 시간당 18,500 g/m<sup>2</sup>이었다. 폴리플루오로폴리에테르로 피복된 막면에서 측정된 오일 등급은 2이었다.

점 형상의 접착에 의해 막의 한면 또는 양면에 폴리에스테르 또는 폴리아미드를 포함하는 직물 시이트 재료를 접합시켜 2중 및 3중 적층체로서 직물 복합 재료 층 (복합 재료, 직물 적층체)를 제조하는데 상기 재료를 사용하였다.

또한, 적층체는 Fomblin Y VAC 16/6(분자량 2,800 g/몰, 오시몽)을 사용하여 제조할 수 있다.

실시에 11

더블유.엘. 고어 앤 어쏘시에이츠, 인코포레이티드에서 제공한 2개의 발포 미소다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필름을 적층시켜 복합 재료를 제조하였다. 2 개의 PTFE 필름은 공칭 공극 크기가 0.25 μm이었으며, 중량이 약 20 g/m<sup>2</sup>이었으며, 두께는 40 μm이었다. 적층의 경우 실시에 3에 기재된 바와 같은 수증기 통기성 폴리우레탄 수지(PUR)를 도포하고, 이를 롤 피복 장치를 사용하여 제1 필름의 미소다공성 구조물에 부분적으로 투과시킨 후, 제2 필름을 2개의 납 롤사이에서 접착제로서 PUR을 사용하여 적층시켰다. 실온에서 PUR을 습기 경화시킨 후, 전술한 적층 필름을 실시에 3에 기재된 바와 같이 Galden MF 201

(오시몽)으로 한면에 피복시켰다. 그 다음의 단계에서, 다른 면을 미국 특허 제5,209,850호에 기재된 중합체 용액으로 피복시켜 미소다공성 PTFE가 친수성을 띠도록 하였다(레이다운=4 g/㎡). 생성된 복합 재료를 건조시킨 후, 이를 물에 침액시킨후 한면이 투명하게 되었다.

우선 소유성 면을 마주하게 한 후, 물에 대한 막의 친수성면을 마주하게 하여 복합 재료에 대한 수증기 투기도를 방법 B로 측정하였다.

방법 B에 의해 측정된 MVTR은 GalDen MF로 처리한 면에 대해서는 24 시간동안 25,000 g/㎡이었으며, 물과 접하는 친수성 면에 대해서는 24 시간당 71,000 g/㎡이었다.

#### 실시에 12

GalDen MF 201로 피복시킨 한면을 갖는 실시예 11에 기재된 바와 같이 복합 재료를 제조하였다. 이 복합 재료를 점 형상의 접착 처리를 사용하여 120 g/㎡의 폴리에스테르 직물면상에 복합 재료를 적층시켰다. 적층후, 미국 특허 제5,209,850호의 실시예 11에 기재된 중합체를 사용하여 피복시켰다.

방법 B를 사용하여 측정된 MVTR은 물과 접하는 직물면에 대해서는 24 시간동안 7,200 g/㎡이었으며, 물과 접하는 친수성 필름면에 대해서는 24 시간동안 21,500 g/㎡이었다.

#### 실시에 13

친수성 처리의 경우 시판되는 흐림 방지 스프레이(니그린 안티 포깅 스프레이, 인터-유니언 테크노헬름 란도)를 한면에 도포한 것을 제외하고, 실시예 11과 같이 복합 재료를 제조하였다. 방법 B를 사용하여 MVTR을 측정하여 미처리의 경우에는 24 시간당 27,000 g/㎡이었으며, 물과 접하는 친수성 면에 대해서는 24 시간동안 79,000 g/㎡이었다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(a) 수증기 통기성, 소유성 및 방수성인 미소다공성 중합체 필름층(이때 이 필름층은 하기의 중합체층에 접착되어 있음),

(b) 수증기 통기성, 공기 비통기성인 중합체층을 포함하는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 층 (a)는 소유성을 띠도록 처리되는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 층 (a)의 필름은 발포 폴리테트라플루오로에틸렌인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 층 (a)는 소수성 플루오로카본으로 처리되는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 8

제6항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 2 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 4 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 11**

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 6 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 12**

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 8 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 13**

제5항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (b)는 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 복합 재료는 층 (a)로서 ePTFE만을, 층 (b)로서 폴리우레탄으로 구성되는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 15**

(a) 수증기 통기성, 소유성 및 방수성인 미소다공성 중합체 필름층(이때 이 필름층은 하기의 중합체층에 접착되어 있음),

(b) 수증기 통기성, 공기 비통기성인 중합체층[이때 층 (b)는 층 (a)의 대향 면상에 접착되어 있음],

(c) 수증기 통기성, 방수성인 미소다공성 중합체 필름층을 포함하는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 17**

제15항에 있어서, 층 (a)는 소유성을 띠도록 처리되는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 19**

제17항에 있어서, 층 (a)의 필름은 발포 폴리테트라플루오로에틸렌인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 층 (a)는 소유성 플루오로카본으로 처리되는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 21**

제19항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 22**

제20항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 23**

제15항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 2 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 24**

제15항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 4 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 25**

제15항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 6 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

**청구항 26**

제15항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 8 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 27

제19항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (b)는 폴리우레탄이며, 층 (c)는 발포 폴리테트라플루오로에틸렌인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 28

(a) 수증기 통기성, 소유성 및 방수성인 미소다공성 중합체 필름층(이때 이 필름층은 하기의 중합체층에 접착되어 있음),

(b) 수증기 통기성, 공기 비통기성인 중합체층[이때 층 (b)는 층 (a)의 대향 면상에 접착되어 있음],

(c) 수증기 통기성, 소유성 및 방수성인 미소다공성 중합체 필름층을 포함하는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 29

제28항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 30

제28항에 있어서, 층 (a)는 소유성을 띠도록 처리되는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 31

제30항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 32

제30항에 있어서, 층 (a)의 필름은 발포 폴리테트라플루오로에틸렌인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 33

제32항에 있어서, 층 (a)는 소유성 플루오로카본으로 처리되는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 34

제32항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 35

제33항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 36

제28항 내지 제35항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 2 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 37

제28항 내지 제35항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 4 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 38

제28항 내지 제35항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 6 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 39

제28항 내지 제35항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 8 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 40

제28항 내지 제33항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (b)는 폴리우레탄이며, 층 (c)는 소유성 발포 폴리테트라플루오로에틸렌인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 41

(a) 수증기 통기성, 소유성 및 방수성 미소다공성 중합체 필름층(이때 이 필름층은 하기의 중합체층에 접

착되어 있음),

(b) 수증기 통기성, 공기 비통기성 중합체층[이때 층 (b)는 층 (a)의 대향 면상에 부착되어 있음],

(c) 수증기 통기성, 친수성인 미소다공성 중합체 필름층을 포함하는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 42

제41항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 43

제41항에 있어서, 층 (a)는 소유성을 띠도록 처리되는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 44

제43항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 45

제43항에 있어서, 층 (a)의 필름은 ePTFE인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 46

제45항에 있어서, 층 (a)는 소유성 플루오로카본으로 처리되는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 47

제45항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 48

제46항에 있어서, 한면 또는 양면의 직물층에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 49

제41항 내지 제48항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 2 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 50

제41항 내지 제48항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 4 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 51

제41항 내지 제48항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 6 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 52

제41항 내지 제48항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (a)는 오일 등급이 8 이상인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 53

제45항 내지 제48항 중 어느 하나의 항에 있어서, 층 (b)는 폴리우레탄이며, 층 (c)는 친수성 발포 폴리테트라플루오로에틸렌인 것을 특징으로 하는 가요성, 방수성, 수증기 통기성, 소유성 복합 재료.

#### 청구항 54

(a) 수증기 통기성, 소유성 및 방수성인 미소다공성 중합체 필름을 제공하는 단계;

(b) 수증기 통기성, 공기 비통기성인 중합체를 제공하는 단계;

(c) 상기 두 중합체를 함께 접착시켜 둘의 적층체를 형성하는 단계를 포함하는 소유성 복합 재료를 제공하는 방법.

#### 청구항 55

(a) 수증기 통기성 및 방수성인 미소다공성 중합체 필름을 제공하는 단계;

(b) 수증기 통기성, 공기 비통기성인 중합체를 제공하는 단계;

(c) 상기 두 중합체를 함께 접착시켜 둘의 적층체를 형성하는 단계;

(d) 미소다공성 중합체 필름을 소유성 재료로 처리하는 단계를 포함하는 소유성 복합 재료를 제공하는 방법.

**청구항 56**

제1항, 제15항, 제28항 또는 제41항 기재의 복합 재료를 포함하는 의류.