[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 63/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680031605.0

[43] 公开日 2008 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 101321802A

[22] 申请日 2006.8.29
[21] 申请号 200680031605.0
[30] 优先权
[32] 2005. 8.30 [33] US [31] 60/712,643
[86] 国际申请 PCT/US2006/033766 2006.8.29
[87] 国际公布 WO2007/027715 英 2007.3.8
[85] 进入国家阶段日期 2008.2.28
[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
共同申请人 杜邦株式会社 尤尼蒂卡株式会社
[72] 发明人 H·苏祖基 N·马特随
M·米亚克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 范 赤

权利要求书 4 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

可透湿的聚酯基弹性体膜及其制造方法

[57] 摘要

提供已经过拉伸处理而且在伸长 50%时永久变形不大于约 10%的可透湿的聚酯基弹性体膜。 公开制造该可透湿的聚酯基弹性体膜的方法。 还提供包含层合到纤维织物的聚酯基弹性体膜的可透湿的防水织物。

1.包含聚酯嵌段共聚物的可透湿的聚酯基弹性体膜，所述共聚物包含：

不少于一种含有通过酯键头-尾连接的多个重复长链酯单元(Ⅰ)和短链酯单元(Ⅱ)的共聚醚酯弹性体，其中所述膜已经过拉伸处理且有不大于 10%的残余应变。

2.权利要求 1 的可透湿的聚酯基弹性体膜，其中该膜的湿传递速率不小于约 300 $g/m^2 \cdot 24h$。

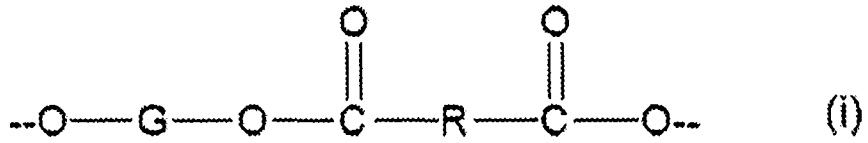
3.权利要求 1 的可透湿的聚酯基弹性体膜，其中所述膜的拉伸强度不小于约 30 MPa 和耐穿刺性不小于约 150 N/mm。

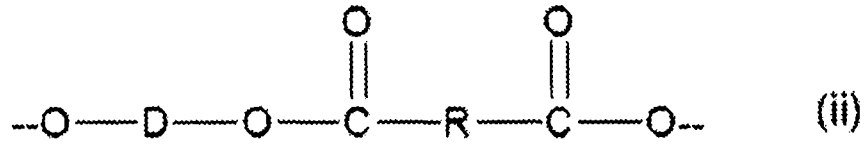
4.权利要求 1 的可透湿的聚酯基弹性体，其中共聚醚酯弹性体包含约 0.2～约 3.0 wt%的平均直径在约 1.0～约 7.0 μm 范围内的有机或无机颗粒。

5.权利要求 1 的可透湿的聚酯基弹性体膜，其中共聚醚酯包含约 0.01～约 2.0 wt%的至少一种脂肪酸酰胺。

6.权利要求 4 的可透湿的聚酯基弹性体膜，其中有机或无机颗粒是球形或球体状颗粒。

7.权利要求 1 的可透湿的聚酯基弹性体膜，其中长链酯单元(Ⅰ)由下式(ⅰ)表示和短链酯单元(Ⅱ)由下式(ii)表示





其中 G 是从数均分子量约 400～约 4000 的聚(亚烷基氧化物)二醇除去端羟基后留下的二价基；R 是从分子量小于约 300 的二羧酸除去端羧基后留下的二价基；D 是从分子量小于约 250 的二醇除去端羟基后

留下的二价基；和

其中所述一种或多种共聚醚酯含约 25～约 80 wt%短链酯单元。

8.权利要求 7 的可透湿的聚酯基弹性体膜，其中 G 包含相对于 G 总重量约 10～约 80%的聚环氧乙烷单元。

9.权利要求 7 的可透湿的聚酯基弹性体膜，其中短链酯单元(Ⅱ)是对苯二甲酸丁二醇酯单元。

10.制造可透湿的聚酯基弹性体膜的方法，包含

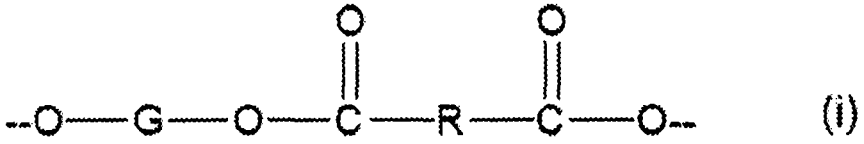
混合聚酯嵌段共聚物与约 0.2～约 3.0 wt%的平均颗粒尺寸约 1.0～约 7.0μm 的有机或无机颗粒和约 0.01～约 2.0 wt%的脂肪酸酰胺，所述聚酯嵌段共聚物包含不少于一种含有通过酯键头-尾连接的多个重复长链酯单元(Ⅰ)和短链酯单元(Ⅱ)的共聚醚酯弹性体；

把所得共混物成型为片状；和

对所得未拉伸的片材作拉伸处理，从而使片材转化为永久变形不超过约 10%和湿传递速率不小于约 300 $g/m^2 \cdot 24h$ 的膜。

11.权利要求 10 的制造可透湿的聚酯基弹性体膜的方法，其中有机或无机颗粒是无定形颗粒。

12.权利要求 10 的制造可透湿的聚酯基弹性体膜的方法，其中长链酯单元(Ⅰ)由下式(ⅰ)表示和短链酯单元(Ⅱ)由下式(ⅱ)表示：



(i)



(ii)

其中 G 是从数均分子量约 400～约 4000 的聚(亚烷基氧化物)二醇除去端羟基后留下的二价基；R 是从分子量小于约 300 的二羧酸除去端羧基后留下的二价基；D 是从分子量小于约 250 的二醇除去端羟基后留下的二价基；和

其中该一种或多种共聚醚酯含约 25 ~ 约 80 wt%短链酯单元。

13.权利要求 12 的制造可透湿的聚酯基弹性体膜的方法，其中 G 包含相对于 G 总重量约 10 ~ 约 80 wt%的聚环氧乙烷单元。

14.权利要求 12 的制造可透湿的聚酯基弹性体膜的方法，其中短链酯单元(Ⅱ)是对苯二甲酸丁二醇酯单元。

15.权利要求 12 的制造可透湿的聚酯基弹性体膜的方法，其中拉伸处理用拉幅机型拉伸机。

16.权利要求 15 的制造可透湿的聚酯基弹性体膜的方法，其中拉幅机型拉伸机是同步双轴拉伸机。

17.权利要求 16 的制造可透湿的聚酯基弹性体膜的方法，其中膜与未拉伸片材的面积比为约 5:1 ~ 25:1。

18.权利要求 15 的制造可透湿的聚酯基弹性体膜的方法，其中未拉伸片材用带有拉幅机夹头的拉幅机拉伸机进行拉伸，使夹头保持温度为 T_E 和拉伸温度为 T_C，其中：

$$(T_C-20)\leq T_E\leq(T_C+20)。$$

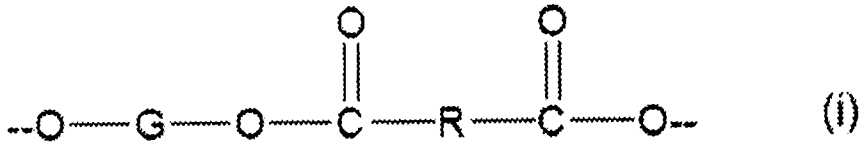
19.包含聚酯嵌段共聚物的可透湿的聚酯基弹性体膜，所述共聚物包含不少于一种含有通过酯键头-尾连接的多个重复长链酯单元(Ⅰ)和短链酯单元(Ⅱ)的共聚醚酯弹性体，其中所述膜已经过拉伸处理，而且湿传递速率不小于约 300 $g/m^2\cdot24h$。

20.可透湿的防水织物，其包含聚酯基弹性体膜和与之层合的纤维织物，

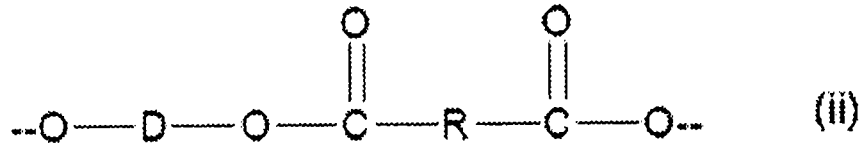
其中所述聚酯基弹性体膜是已至少在单轴方向上经过拉伸的膜，其拉伸强度不小于约 30 MPa，耐穿刺性不小于约 150 N/μm，伸长 50%时永久变形不大于约 10%以及湿传递速率不小于约 300 $g/m^2\cdot24h$；其中所述共聚物包含：

不少于一种含有通过酯键头-尾连接的多个重复长链酯单元(Ⅰ)和短链酯单元(Ⅱ)的共聚醚酯弹性体。

21.权利要求 19 的可透湿的防水织物，其中长链酯单元(Ⅰ)由下式(ⅰ)表示和短链酯单元(Ⅱ)由下式(ⅱ)表示：



(i)



(ii)

其中 G 是从数均分子量约 400～约 4000 的聚(亚烷基氧化物)二醇除去端羟基后留下的二价基;R 是从分子量小于约 300 的二羧酸除去端羧基后留下的二价基; D 是从分子量小于约 250 的二醇除去端羟基后留下的二价基; 和

其中该一种或多种共聚醚酯含约 25～约 80 wt%的短链酯单元。

22.权利要求 21 的可透湿的防水织物，其中 G 包含相对于 G 总重量约 10～约 80 wt%的聚环氧乙烷单元。

22.权利要求 21 的可透湿的防水织物，其中短链酯单元(Ⅱ)是对苯二甲酸丁二醇酯单元。

23.权利要求 20 的可透湿的防水织物，其中织物在 100 次洗涤后保留的耐静压性不小于 90%。

可透湿的聚酯基弹性体膜及其制造方法

发明领域

本发明的目标是可透湿的聚酯基弹性体膜及其制造方法，尤其涉及已经过拉伸处理，具有优良机械性能、防粘连性能和透湿性的聚酯基弹性体膜；其制造方法；以及具体地，本发明的目标是可用于衣料、室内材料、屋顶铺垫材料、卫生保健材料、农用材料等的非多孔可透湿的聚酯基弹性体膜及其制造方法。

发明背景

人们一直期望有适用于衣料、室内材料、卫生保健材料和农用材料的防水而可透湿的材料。这类材料，通过抑制因出汗和露水冷凝所造成的粘性和气闷感，会提高舒适性，同时尽量减少自外部透进液态水，如雨水之类。

已使用赋予透湿性的处理法，例如，如日本专利申请出版物S58-144178 所公开，在纤维织物上涂布亲水树脂，如聚氨酯树脂、聚氨基酸树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂等。但这种方法存在的问题是耐洗涤性不足和长期使用中透湿性降低。

也正在把氟树脂多孔膜和微孔聚氨酯基树脂型膜作为高透湿材料用于衣料和工业用材。这类多孔膜要求通过拉伸或激光处理来产生孔洞。例如，日本专利申请出版物 S63-21647 提出了主要包含氟树脂的多孔膜；日本专利申请出版物 H4-300823 提出了包含具有橡胶弹性的聚合物，如聚氨酯，的微孔膜。但这些方法主要产生多孔产品，其缺点是不仅因成孔的制造成本高，而且在努力增加湿传递速率时，难以控制这种孔的生成，不利于防止液态水从外部透进，因而防水性降低。此外，这类树脂的不足之处还在于它们在燃烧期间产生有害气体，这是环境不宜的问题。

未拉伸聚酯基弹性体膜是高透湿非多孔膜的实例。例如，日本专利申请出版物 H10-258484 提出了通过层合弹性体层与聚氨酯树脂层所获得的膜，方法是在脱模底基上涂布这些材料。但是，该方法的问题是，在与织物之类层合之前或之后，要剥去脱模底基。此外，日本专

利申请出版物 H11-48417、日本专利申请出版物 H11-170461、日本专利申请出版物 2002-337294 和日本专利申请出版物 2003-49492 提出通过把聚酯基弹性体树脂直接熔体挤出到纤维织物上所制成的透湿防水织物。但由于它们的橡胶弹性，这类未拉伸膜在机械加工期间出现了问题，例如，当用缝纫机针穿刺时，针倾向于粘在膜上，或者当穿着者试图穿上由这种织物制成的衣服时，衣服会涩卡在身上穿不进。

日本专利申请出版物 H11-166045 提出了在其中掺进 1～30wt%聚四亚甲基氧化物(polytetramethyleneoxide)二醇的聚酯膜，以及日本专利申请出版物 2001-158071 和日本专利申请出版物 2001-172409 提出了通过掺进 5～30 wt%聚四亚甲基氧化物二醇所获得的聚酯膜。但这些膜从未表现出足够的透湿性。

日本专利申请出版物 H2-20425 提出了具有特定水蒸汽传递速率的膜，它包含掺进了不到 20 wt%环氧乙烷单元的疏水层和掺进了 25～68 wt%环氧乙烷单元的亲水层。但是，这种膜的残余应变很大，以致膜的弹性回复不足。因此，当层合这种膜与纤维织物以用作衣料时，它在肘部周围频频弯曲的反复高拉伸作用后无法回到其起始形状，而保持在伸长状态，因而造成膜塌陷或起皱，并最终与纤维织物分层；而且，由于这种膜未经拉伸，因此其绝对机械性能不足，所以，当它与织物组合时，具有耐静压性和耐洗涤性的问题。

日本专利号 3083136 提出了在其中掺进 50～80%具有特定碳/氧原子比的软段的聚酯树脂组合物。但这种树脂组合物具有因高度内聚而使可操作性严重降低的问题，例如，强烈的膜粘连倾向。如该参考文献的实施例中所述，未牵伸膜的绝对机械性能不足，所以当它与织物组合时，存在耐静压性和耐洗涤性的问题。该同一参考文献描述了通过拉伸树脂所获得的膜，但这些膜存在如下问题：当用拉幅机(tenter)拉伸机拉伸时，拉伸操作特别困难，产率很低，而且只可能有很低的拉伸比。在如此低拉伸比下所得的膜，其不足之处与未拉伸膜的一样，都存在永久变形大和/或绝对机械性能不足的问题。

因此，可以想象，为解决上述未拉伸聚酯基弹性体膜带来的问题，要拉伸这类未牵伸膜。但是，聚酯基弹性体膜具有特强的弹性回复，这使它很难产生单轴或双轴拉伸膜，因此迄今尚未尝试去制造这类拉伸膜。也就是说，因弹性体的玻璃化温度低，在用辊拉伸法制造拉伸

不规则性极少和与拉伸辊无刮擦或粘连的拉伸膜中，一直存在技术问题。这些问题已通过使用，例如，如日本专利申请出版物 2002-219774 中所述，先把聚酯基弹性体与另一层聚酯层合然后再拉伸的方法克服了。因此，至今还难以从聚酯基弹性体层本身来制造拉伸膜。

本发明的目的是要解决上述问题并提供具有优良的透湿性，例如残余应变、耐穿刺性等的机械性能，永久变形低和生产中优良处理性的可透湿的聚酯基弹性体膜。

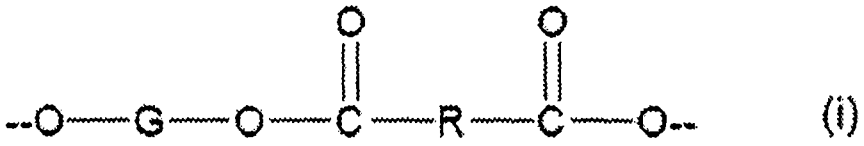
发明概述

本文公开并请求保护可透湿的聚酯基弹性体膜，该膜包含不少于一种含有通过酯键头-尾连接的多个重复长链酯单元(Ⅰ)和短链酯单元(Ⅱ)的共聚醚酯弹性体，其中所述膜已经过拉伸处理而且在伸长 50%时永久变形不大于约 10%。

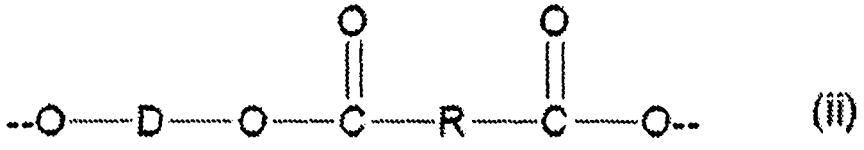
本发明的膜还可包含有机和/或无机颗粒和/或至少一种脂肪酸酰胺。还公开制造可透湿的聚酯基弹性体膜和包含聚酯基弹性体膜和与之层合的纤维织物的可透湿的防水织物的方法。

发明详述

下面要详细解释本发明。所用的聚酯基弹性体包含聚酯嵌段共聚物，所述共聚物包含不少于一种含有通过酯键头-尾连接的多个重复长链酯单元(Ⅰ)(由式(ⅰ)表示)和短链酯单元(Ⅱ)(由式(ⅱ)表示)的共聚醚酯弹性体，其中所述膜已经过拉伸处理，长链酯单元(I)构成软段和短链酯单元(II)构成硬段。



(i)



(ii)

在式(ⅰ)和(ii)中，

G是从平均分子量约400～约4000的聚(亚烷基氧化物)二醇除去端羟基后留下的二价基，其中在所述的一种或多种共聚醚酯中靠聚(亚烷基氧化物)二醇掺进的环氧乙烷基的量是共聚醚酯（一种或多种）总重量的约20～约68 wt%，优选约25～约68 wt%。

R是从分子量小于约300的二羧酸除去羧基后留下的二价基；

D是从分子量小于约250的二醇除去羟基后留下的二价基；

其中所述共聚醚酯(一种或多种)含约25～约80 wt%短链酯单元。

优选地，聚酯基弹性体优选从至少一种芳族二羧酸或其酯衍生物和至少一种脂族二醇形成。

优选的芳族二羧酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、5-钠磺基间苯二甲酸等。一部分芳族二羧酸组分可以被脂族二羧酸如草酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二羧酸、二聚酸、马来酸酐、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、环己烷二羧酸等，或羟基羧酸，如4-羟基苯甲酸、ε-己内酯、乳酸等所代替。

优选的脂族二醇包括脂族二醇，如1,4-丁二醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等；脂环族二醇，如1,4-环己烷二甲醇等。一部分脂族二醇可以被芳族二醇，如亚二甲苯基二甲醇等，所代替。

硬段可以是衍生自上述二羧酸和二醇组分的聚酯或衍生自组合了2种或多种这些二羧酸和二醇组分的共聚酯。

短链酯单元(Ⅱ)的含量是共聚醚酯重量的约25～约80 wt%，优选约40～约60 wt%。短链酯单元(Ⅱ)用量少于约25 wt%会显著减慢结晶速率并使共聚醚酯太粘而不易处理。用量超过约80 wt%会使共聚醚酯太硬而不适用。

尤其当与无定形组分的软段共聚时，为优化所得树脂的结晶度保留，硬段优选是由对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与1,4-丁二醇形成的聚对苯二甲酸丁二醇酯。

长链酯单元(Ⅰ)优选包含分子量小于300的二羧酸组分(R)和数均分子量为400～4000的聚(亚烷基氧化物)二醇(G)。

适用于短链酯单元(Ⅱ)的二羧酸也可适用于二羧酸组分(R)。

聚(亚烷基氧化物)二醇组分(G)包括脂族聚醚单元，具体地说，聚环氧乙烷二醇、聚环氧丙烷二醇、聚四亚甲基氧化物二醇、聚六亚甲基氧化物二醇、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物、环氧乙烷/四亚甲基氧化物共聚物等。为使膜具有透湿性，尤其优选含有碳/氧原子比不超过 4 的脂族聚醚组分，如聚环氧乙烷二醇、聚环氧丙烷二醇、聚四亚甲基氧化物二醇等。此外，聚(亚烷基氧化物)二醇可含有加入其中的脂族聚酯组分。脂族聚酯组分可包括聚 ε-己内酯、聚己二酸丁二酯、聚庚内酯、聚己二酸乙二酯等。

组分 G 可包含相对于组分 G 总重量为 0～100 wt%，或优选约 10～100 wt%，或更优选约 10～约 80 wt%，或又更优选约 20～约 80 wt%的聚环氧乙烷单元。

聚(亚烷基氧化物)二醇可以是一种或多种其中至少 70 wt%二醇组分优选是碳原子与氧原子之比为 2.0:1～0.4:1 的二醇。超过 2.4:1 的碳与氧原子之比会降低透湿性。

聚酯嵌段共聚物可以用任何已知方法制造。实例包括(1)使芳族二羧酸的低级醇二酯、脂族二醇和软段组分在有催化剂存在下发生酯交换反应，然后缩聚所得的反应产物；(2)使芳族二羧酸、脂族二醇和软段组分在有催化剂存在下发生酯交换反应，然后缩聚所得的反应产物；(3)在硬段组分中加入软段组分，在其中，可通过酯交换使组分无序化；和(4)通过链键接剂结合硬段和软段；等等。

聚酯基弹性体可以是单一类聚合物或数类聚合物的共混物。例如，所用的聚酯可以是将在下文描述的共聚醚酯弹性体，如可获自 E.I.DuPont de Nemours and Company 的商品名为“Hytrel”(注册商标)的聚合物，或 2 种或多种共聚醚酯弹性体的共混物。

在本发明的弹性体膜中，可加入有机或无机颗粒来提高其防粘连性能。可透湿的聚酯基弹性体膜优选包含约 0.2～约 5.0 wt%，优选约 0.5～约 3.0 wt%，更优选约 0.8～约 2.5 wt%平均颗粒尺寸为约 1.0～约 7.0 μm，或优选约 1.5～约 5.0 μm，或更优选约 2.0～约 4.5 μm 的有机或无机颗粒。平均颗粒尺寸小于约 1.0 μm 的颗粒不足以在膜表面上产生凸起，这使之难以获得足够的防粘连性能。平均颗粒尺寸超过约 7.0 μm 的颗粒将倾向于从膜上脱落下来，或者，如果用拉幅机型拉伸机拉伸，则将因在聚合物与颗粒的界面处产生孔洞而倾向于使膜破裂，从

而降低产率。关于有机或无机颗粒的加入量，少于约 0.2 wt%(相对于膜重量)的用量不能获得足够的防粘连性；超过约 3.0 wt%的用量会倾向于使膜破裂。适用无机颗粒的实例包括二氧化硅、氧化铝、碳酸钙、磷酸钙、碳酸镁、硫酸钡、玻璃珠、高岭土、埃落石(haloysite)、滑石粉、粘土、云母、蒙皂石(semectite)、蛭石。适用的有机颗粒实例包括交联的聚甲基丙烯酸甲酯树脂、苯代三聚氰胺-甲醛树脂、蜜胺-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂和低分子量聚乙烯等。它们可单独使用或以 2 种或更多种的混合物使用。

有机或无机颗粒优选是球形或球体状的，例如，在电子显微镜下观察时。用这类颗粒形状，颗粒在膜中的分散性得以显著提高且因此而能减少拉伸期间膜的破裂。当用非球形或球体状颗粒时，颗粒尺寸分布将常是不均匀的。所得聚集体的平均颗粒尺寸可能是单个颗粒直径的数倍，而且当用拉幅机型拉伸法拉伸时，会导致破裂，从而降低产率。有机或无机颗粒可以用硅烷偶联剂或类似试剂进行表面处理。

本发明的聚酯基弹性体膜优选包含约 0.01～约 2.0 wt%，更优选约 0.05～约 1.0 wt%，又更优选约 0.1～约 0.5 wt%脂肪酸酰胺，其中 wt%以聚酯基弹性体加上脂肪酸酰胺的总重量为基准计算。如果脂族酰胺的加入量少于约 0.01 wt%，则将很难制成膜，因为当聚酯弹性体从挤出机熔体挤出并被带到与冷鼓接触而淬火时，膜将不易从冷鼓上脱下，且随着时间经过，将在冷鼓周围缠绕而终止。如果脂肪酸酰胺的加入量超过约 2.0 wt%，则该量将不仅是不必要的过量，而且有时还会在生产期间造成脂肪酸酰胺粘在辊上，尤其在膜已熔体挤出之后粘在冷鼓上。

优选的脂族酰胺是 C_{12-30} 饱和伯酰胺，饱和仲酰胺和饱和叔酰胺。具体地说，是月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、棕榈酸酰胺、硬脂酰胺、花生四烯酸酰胺、山萮酸酰胺；双酰胺，如亚乙基双硬脂酰胺、亚乙基双山萮酸酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、亚甲基双山萮酸酰胺等。特别优选广泛存在且便宜的硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、亚乙基双山萮酸酰胺等。

如果必要，本发明的可透湿的聚酯弹性体膜，除了上述有机或无机颗粒和脂肪酸酰胺外，还可进一步任选地结合润滑剂来复配。润滑剂的实例包括不饱和酸酰胺，如芥酸酰胺、亚乙基双芥酸酰胺、亚乙基双油酸酰胺等；脂肪烃化合物，如液态石蜡、天然石蜡、合成石蜡

等；脂肪酸，如硬脂酸、月桂酸、羟基硬脂酸、硬化蓖麻油等；金属皂或 C_{12-30} 脂肪酸的金属盐，如硬脂酸钙、硬脂酸铝、硬脂酸镁等；多元醇的脂肪酸酯，如甘油脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯等；长链酯蜡，如硬脂酸丁基酯、褐煤酸蜡等。它们可单独使用或以 2 种或多种的混合物使用。

有机或无机颗粒和/或脂肪酸酰胺和其它添加剂可以用本领域已知的任何适当方法加进聚酯弹性体，包括但不限于，制成添加剂在聚酯弹性体内的母粒或在聚酯弹性体聚合期间加入它们。

本发明的可透湿的聚酯弹性体膜可任选地包含多种添加剂，如抗氧剂、UV 吸收剂、热稳定剂、阻燃剂、无机添加剂、抗静电剂、颜料、防大气老化剂等。

本发明的膜可以生产如下：例如把已造粒的聚酯嵌段共聚物和通过在聚酯共聚物中加入有机或无机颗粒和脂肪酸酰胺所制成的母粒喂入挤出机，在约 180～约 200℃加热并熔化之，从 T 型口模中挤出成形为片状，经由静电浇注工艺，把它与温度控制到不高于 28℃的冷鼓紧密接触而淬火，然后用拉幅机型拉伸法把所得的未拉伸片材至少单轴拉伸到所需厚度。

拉幅机型拉伸法用拉幅机型拉伸机进行。这种广泛用于工业生产膜的拉伸机包含下列部段：预热器、拉伸器、热定形区和松弛区，在其中，加热一般用热空气进行，而片材，用夹头夹住片材料边缘，通过各段。在本发明中，可以用能够连续生产横向至少 500 mm 宽的产品的设备。在拉幅机型拉伸过程中，可以用如下的同步双轴拉伸法：用同步双轴拉幅机型拉伸机同时在纵向(machine direction)和横向上拉伸。或者，也可以用相继拉伸法如下：用辊加热或红外加热法加热未拉伸片材，用 2 个或多个在纵向上周向速度不同的辊子进行辊拉伸，然后用拉幅机型横向拉伸机拉伸。因其超高产率，特别优选适应宽范围拉伸比且允许拉伸到高拉伸比的拉幅机型同步双轴拉伸法。利用拉幅机型同步双轴拉伸法，可以把未拉伸片材在纵向上或在横向上预拉伸到拉伸比为 1～3，然后在拉幅机型同步双轴拉伸机上进行双轴拉伸。

通常，在聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰胺树脂等拉伸膜的情况下，拉伸比越高，则水蒸汽渗透性越低；但在拉伸聚酯嵌段共聚物膜的情况下，即使在拉伸到高拉伸比时，透湿性基本未减小。在本发明中，

优选的面积拉伸比是约 5:1 ~ 约 25:1,更优选约 7:1 ~ 约 16:1，随拉伸方法而变。低于约 5:1 的拉伸比不能提供机械性能足够的膜，所以当把所得膜层合到织物上并制成衣料时，将具有较低的耐静压性性。相反，超过约 25:1 的拉伸比会导致拉伸期间更严重的膜断裂，造成产率问题。

拉幅机型拉伸机大多要求用吹制热空气加热片材和用辐射温度计(例如 Model IT-550，Horiba Seisakusho Co.的产品)测量片材温度。片材温度要控制到所需的拉伸温度 T_C。拉伸温度 T_C 将随所用聚酯嵌段共聚物的组成而不同，一般为约 0 ~ 约 100℃，优选约 20 ~ 约 80℃，更优选约 30 ~ 约 60℃。

在本发明中，拉幅机夹头部分的温度 T_E 和拉伸温度 T_C 之间的关系，当在拉幅机型拉伸机上拉伸时，优选是：$(T_C-20)\leq T_E\leq(T_C+20)$，更优选 $(T_C-10)\leq T_E\leq(T_C+10)$。如果$(T_C-20)>T_E$，则从片材中心部分的断裂次数将增加，而如果 $T_E>(T_C+20)$，则从边缘部分断裂的频率将增加。附带地说，拉幅机夹头部分的温度也能用前述辐射温度计测量。

在控制夹头部分的温度时，如果拉伸后热定形段的工艺温度为约 140℃或更高，则 $T_E>(T_C+20)$的概率高，以及在这种情况下，夹头将优选用冷空气或类似介质进行冷却。如果$(T_C-20)>T_E$，则会变得必须用红外加热或类似手段加热夹头。

片材在喂进拉幅机型拉伸机之前将优选沿横向的边缘部分比中心部分厚；具体地说，优选沿片材横向自夹头向内(朝片材中心部分)约 50 mm 范围内的厚度大于片材中心部分的厚度。更具体地说，就片材横向上夹头之间片材的厚度而论，自夹头向内约 50 mm 范围内的厚度优选大于—优选大 10%或更多—片材上除了自夹头向内约 50 mm 部分以外整个范围内的平均厚度。

片材厚度能通过调节 T 型口模的狭缝进行调节。T 型口模的缝隙可通过操作调节按钮和拉栓，从而调节 T 型口模狭缝的具体位置而进行调节。

下面解释按照本发明用同步双轴拉伸法制造膜的方法。首先，用拉幅机型同步双轴拉伸机器的夹头夹住未牵伸片材的边缘，在约 20 ~ 约 80℃进行同步双轴拉伸，在纵向和横向两个方向上的拉伸比分别为约 2:1 ~ 4:1。然后在约 120 ~ 约 190℃，以百分之几的松弛速率热处理片材约 3 ~ 约 20 s，让片材冷却到室温，并以约 20 ~ 约 200 m/min 的速

率卷绕，以获得所需厚度的膜。

为减少膜的热收缩，优选拉伸后热处理；该热处理能用选自如下的已知方法进行：例如吹制热空气法、红外辐照法、微波辐照法等等。优选吹制热空气法，因为该方法允许精确地均匀加热。热处理的优选温度为约(T_m-100℃)～(T_m-3℃),其中 T_m 是聚酯基弹性体的熔点。

当在 160℃下维持 15 min 时，膜的热收缩优选不超过约 20%，更优选不超过约 15%，又更优选不超过约 10%。当把热收缩超过约 15%的膜热层合到一块织物上时，层合织物倾向于翘曲。

为进一步赋予特定性能，膜可经受多种传统上已知的处理，如用 UV 光、α 射线、β 射线、γ 射线、电子束之类进行辐照，电晕处理，等离子体辐照，火焰处理等等。此外，膜可涂布或层合上例如聚酰胺、聚烯烃、聚氨酯、聚酯、环氧等树脂。有时，膜可以蒸气沉积氧化铝之类的材料或涂布二氧化硅、氧化钛或类似物质。

本发明的聚酯基弹性体膜的动摩擦系数，按 JIS K7125 用 50 g 滑块测量，优选不超过约 1.5，更优选不超过约 1.0。虽然 JIS K7125 提供了 200 g 滑块的用途，但要用如本文上述较轻的 50 g 滑块，因为本发明的聚酯基弹性体膜具有高冲击吸收力，因此，如果滑块重达 200 g，则会影响滑移。如果膜的动摩擦系数超过 1.5 并在膜生产中经历过硬孔型轧辊或生产后二次加工步骤，则它倾向于绕辊缠绕；此外，如果把这种膜层合到织物或非织造织物上并为服装应用而机械加工所述织物，则它在光泽整理电镀零件上的滑移性能将较差。

因为已经过拉伸，所以本发明的可透湿的聚酯基弹性体膜优选在伸长 50%时残余应变低到不超过约 10%，更优选不超过约 7%，又更优选不超过约 5%。如果膜的残余应变超过了约 10%，而且把该膜与纤维织物层合以用作衣料，则该膜在例如肘部周围频频弯曲的反复高拉伸作用后将常常不能回到原来形状，从而留在伸展状态，并导致膜塌陷或起皱和最终与纤维织物的分层。

在本发明中，“残余应变”测定如下：制备 10 mm 宽、150 mm 长的样品(一般测 5 个样品)并夹住，在 35℃和 60%相对湿度下，用 Autograph AGS-100G，即 Shimadzu Seisakusho Co.的产品，以 100 mm 的夹盘-夹盘距离定为原长(L0)。以 100 mm/min 的速率把样品拉伸 50%(即把样品拉伸到夹盘-夹盘距离为 150 mm)，保持 10 s，然后以相同速度使样品

回复到原长(L0)(即夹盘-夹盘距离为 100 mm)。从夹盘中取下样品，测量在上述操作后夹盘-夹盘之间的长度(L_1)。伸长 50%时的永久变形按下式计算:

(伸长 50%时的永久变形)= {(L1-L0)/L0} ×100

本发明可透湿的聚酯基弹性体膜的湿传递速率，按 JIS L1099(A-1 方法)测定，不小于约 300 g/m^2·24 h，优选不小于约 1000 g/m^2·24 h，更优选不小于约 2500 g/m^2·24 h，又更优选不小于约 4000 g/m^2·24 h。如果膜的湿传递速率小于约 300 g/m^2·24 h，则该膜难以在正常使用条件下把湿气散逸到外部环境。

本发明可透湿的聚酯基弹性体膜的拉伸强度(按纵向和横向上拉伸强度的平均值计算)，按 ASTM D-882 测定，不小于 30 MPa，优选不小于 50 MPa。拉伸强度小于 30 MPa 的膜机械性能不足，而且，如果层合该膜与织物以用作衣料织物，则可能织物的耐静压性差。

本发明可透湿的聚酯基弹性体膜的耐穿刺性不小于约 150 N/mm，更优选不小于约 200 N/mm。如果膜的耐穿刺性小于约 150 N/mm 而且被层合到织物上以用作衣料织物，则该膜会出现形成针孔的问题且在长时间洗衣期间接触凸起时易受损伤。在本发明中，膜的耐穿刺性测定如下: 把 50 mm 宽和 50 mm 长和具有预定厚度的样品(一般测 5 个样品) 在无皱褶条件下固定到外径为 70 mm、厚度为 2 mm 和带有内径为 30 mm 的钻透通孔的铝盘上。用直径为 1 mm、半圆顶端半径为 0.5 mm 的铝针刺透置于铝盘钻透通孔上的膜部分。记录穿刺该膜所需要的力。适用的测量设备是 Autograph(AG-100E),即 Shimadzu Seisakusho Co. 制造的产品，穿刺速度为 100 mm/min。

本发明的可透湿的聚酯基弹性体膜优选厚约 5～约 30 μm，更优选厚约 7～约 20 μm。厚度小于约 5 μm 的膜将具有低劣的机械性能，而厚度超过约 30 μm 的膜将具有低劣的透湿性。

本发明的聚酯基弹性膜也可与纸、膜、网络、片材等层合。

适用的纤维织物包括织造或编织材料、非织造织物等。它们可以由下列纤维制成: 天然纤维，如羊毛、蚕丝、棉等; 合成纤维，如包括尼龙 6 和尼龙 66 在内的聚酰胺基纤维、包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)在内的聚酯纤维、聚丙烯腈基纤维、聚乙烯醇基纤维; 半合成纤维，如三醋酸酯等; 或混纺纤维，如尼龙 6/棉、聚对苯二甲酸乙二酯/

棉等等。

层合聚酯基弹性体膜与纤维织物的方法优选使用胶粘剂或可粘结的非织造织物。适用胶粘剂的实例包括属多元醇与二异氰酸酯加成产物的聚氨酯胶粘剂；属二胺与二羧酸缩合反应产物的聚酰胺胶粘剂；属多元醇与二羧酸缩合反应产物的聚酯胶粘剂；丙烯酸胶粘剂，如丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯型等；乙烯基型胶粘剂，如醋酸乙烯酯和氯乙烯型等；丁基橡胶型胶粘剂；和橡胶类胶粘剂，如氯丁橡胶胶粘剂等。从胶粘剂本身透湿性的观点看，优选聚氨酯胶粘剂。

适用的层合方法包括用标准凹版涂布机、轮转丝网、平面丝网、涂布装置等，以点、线、棋盘图形、蜂窝图形等，把胶粘剂涂布到聚酯基弹性体膜和纤维织物上，使之不是覆盖整个表面。胶粘剂应涂布到总表面积的约 20～约 70%，或优选约 25～约 50%。如果胶粘剂的涂布面积小于约 20%表面积，则聚酯基弹性体膜与纤维织物之间的粘结性可能不良，有时造成界面分层。另一方面，如果胶粘剂的涂布面积超过约 70%表面积，则会降低透湿性能。

优选对纤维织物进行斥水性处理。按 JIS(日本工业标准)L1096 喷涂法的斥水处理优选提供不小于约 90 的斥水性。斥水剂包括本领域已知的试剂，如通过把石蜡斥水剂、硅斥水剂、氟基斥水剂或类似物稀释在水、醇或有机溶剂中所制成的那些。斥水处理可以用本领域已知的方法进行，如把纤维织物浸在斥水剂中，用碾压机挤干并在约 170℃热处理所得织物；在纤维织物的两面或在非膜层合面上喷涂斥水剂；或类似方法。斥水性处理可以在聚酯基弹性膜与纤维织物层合之前或之后进行。

透湿防水织物的耐静压性，如按 JIS L1092 测定，随纤维织物的材料和厚度而变，并应不小于约 50 kPa，优选不小于约 100 kPa，更优选不小于约 150 kPa，正如用于运动衫之类所要求。耐静压性小于约 50 kPa 的织物会经常允许来自雨水或其它源的湿气透进内部。

透湿防水织物应优选在 100 次洗衣后其耐静压性保留率，如按 JIS L0217(103 款)测量，不小于约 90%，或优选不小于约 95%。如果在 100 次洗衣后，耐静压性保留率小于约 90%，则织物的耐反复洗涤性不良。

透湿防水织物的湿传递速率，如按 JIS L1099(A-1 方法)测定，优选不小于约 500 g/m^2·24h，或优选不小于约 1000 g/m^2·24h。如果透湿防水

织物的湿传递速率小于约 500 $g/m^2 \cdot 24h$，则因为织物难以散逸足够多的汗而不能用于运动衫之类中。

本发明的可透湿的聚酯基弹性体膜具有湿传递速率不小于约 300 $g/m^2 \cdot 24h$ 的优良透湿性，优良的机械性能，如拉伸强度、耐穿刺性等，伸长 50%时，永久变形低，不超过约 10%，因此适用于衣料等并提供生产期间优良的处理特性。

实施例

聚合实施例 1

把 44 重量份对苯二甲酸二甲酯、51 重量份由 65 wt%衍生自环氧乙烷的单元和 35 wt%衍生自环氧丙烷的单元组成的聚(亚烷基氧化物)二醇、19 重量份 1,4-丁二醇(化学计量)、0.3 重量份钛酸四丁基酯、0.4 重量份偏苯三酸三甲酯、0.1 重量份 Irganox 1098(日本 Ciba Geigy Company 的产品)装进热压釜并在 220℃进行酯交换反应。然后把反应混合物保持在不高于 133 Pa(1 托)的减压下，在 250℃进行聚合反应，生成聚酯嵌段共聚物 A。

聚合实施例 2

把 49 重量份对苯二甲酸二甲酯、46 重量份由 30 wt%衍生自环氧乙烷的单元和 70 wt%衍生自环氧丙烷的单元组成的聚(亚烷基氧化物)二醇、21 重量份 1,4-丁二醇(化学计量)、0.3 重量份钛酸四丁基酯、0.4 重量份偏苯三酸三甲酯、0.1 重量份 Irganox 1098(日本 Ciba Geigy Company 的产品)装进热压釜并在 220℃进行酯交换反应。然后把反应混合物保持在不高于 133 Pa(1 托)的减压下，在 250℃进行聚合反应，生成聚酯嵌段共聚物 B。

有机或无机颗粒

无机颗粒 A：SEAHOSTAR KE-P250，Nippon Shokubai Co.Ltd.的产品(球状二氧化硅，平均颗粒尺寸为 2.5 μm)

无机颗粒 B：SEAHOSTAR KE-P50，Nippon Shokubai Co.Ltd.的产品(球状二氧化硅，平均颗粒尺寸为 0.5 μm)

无机颗粒 C：SILISIA 310P，Fuji Sylysia co.Ltd.的产品(无定形二氧化硅，平均颗粒尺寸为 2.7 μm)

无机颗粒 D：SYLOSPHERE C-1510，Fuji Sylysia co.Ltd.的产品(无

定形二氧化硅，平均颗粒尺寸为 10 μm)

有机颗粒 E: EPOSTAR MA1004，Nippon Shokubai Co.Ltd.的产品(球状交联聚甲基丙烯酸甲酯，平均颗粒尺寸为 4.5 μm)

有机颗粒 F: EPOSTAR S12，Nippon Shokubai Co.Ltd.的产品(球状蜜胺-甲醛缩聚物，平均颗粒尺寸为 1.5 μm)

脂肪酸酰胺

脂肪酰胺 A:ALFLOW-S-10(硬脂酰胺),Nippon Oils and Fats Co.Ltd.的产品

脂肪酰胺 B:ALFLOW-B-10(山萮酸酰胺)，Nippon Oils and Fats Co.Ltd.的产品

用下列方法测定表内所示的性能:

残余应变: 按前述测定。

湿传递速率: 按 JIS L 1099(A-1 方法)测定

拉伸强度: 按 ASTM D-882，取纵向和横向上的平均测量值确定。

耐穿刺性: 如前述测定。

动摩擦系数: 按 JIS K 7125 用 50 g 滑块测定。

实施例 1

混合聚酯嵌段共聚物 A 和通过把无机颗粒 A 和脂肪酸酰胺 A 加进聚酯嵌段共聚物 A 所制成的母粒，以制成含 1.0 wt%无机颗粒 A 和 0.2 wt%脂肪酸酰胺 A 的混合物。把该混合物以 250℃的熔体温度从配置有 T 型口模的 90 mm 挤出机中熔体挤出，使之与表面温度为 18℃的冷鼓接触而冷却，以形成未拉伸片材。然后用拉幅机型同步双轴拉伸机，用 50℃的预热温度、50℃的拉伸温度(T_C)和 55℃(在拉伸机喂料段之前用冷空气充分冷却)的夹头部分温度(T_E)(膜在被夹头夹持区内的温度)双轴拉伸该未拉伸片材到纵向(纵方向)上的拉伸比为 3.05 倍和横向上的拉伸比为 3.3 倍，从而达到面积拉伸比为 10:1。拉伸后在 180℃的热定形段温度下暴露 15 s，然后在 170℃的松弛段温度下热处理，然后冷却到室温，得到 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。所得膜的性能如表 1 所示。

实施例 2 和 3

如表 1 所示，无机颗粒 A 和脂肪酸酰胺 A 的用量不同于实施例 1。

此外，实施类似于实施例 1 的方法，以获得 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。所得膜的性能如表 1 所示。

实施例 4

用有机颗粒 E 代替无机颗粒 A；此外，实施类似于实施例 1 的方法，以获得 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。所得膜的性能如表 1 所示。

实施例 5

用有机颗粒 F 代替无机颗粒 A；此外，实施类似于实施例 1 的方法，以获得 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。所得膜的性能如表 1 所示。

实施例 6

用脂肪酸酰胺 B 代替脂肪酸酰胺 A；此外，实施类似于实施例 1 的方法，以获得 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。所得膜的性能如表 1 所示。

实施例 7

用聚酯嵌段共聚物 B 代替聚酯嵌段共聚物 A；此外，实施类似于实施例 1 的方法以获得 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。所得膜的性能如表 1 所示。

实施例 1～7 的膜表明，当聚酯弹性体从挤出机中熔体挤出并使之与冷鼓接触而淬火时，膜根本不会粘结在冷鼓上。而且，可操作性良好；用拉幅机型双轴拉伸机的可拉伸性也良好；以及这些膜具有满意且低的残余应变和优良的湿传递速率、防粘连性和机械性能，如拉伸强度、耐穿刺性等。

对比实施例 1

如表 1 所示，无机颗粒 A 的混入量不同于实施例 1。此外，实施类似于实施例 1 的方法，以获得 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。所得膜的性能如表 1 所示。实施例 8 中所得的膜在伸长 50%时永久变形为 3.1%，落在本发明不超过 10%的范围内；但由于无机颗粒 A 的混入量较少，该膜的动摩擦系数高和滑移性能较差。

对比实施例 2

用无机颗粒 B 代替无机颗粒 A。此外，实施类似于实施例 1 的方法，以获得 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。在实施例 9 的膜中，

伸长 50%时永久变形为 3.0%，落在本发明不超过 10%的范围内；但由于无机颗粒 B 的颗粒尺寸小，认为连续可拉伸性和产率不好。所得膜的滑移性能也稍差。膜的性能如表 1 所示。

对比实施例 3

用无机颗粒 C 代替无机颗粒 A。此外，实施类似于实施例 1 的方法，以获得 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。在实施例 10 的膜中，伸长 50%时永久变形为 3.0%，落在本发明不超过 10%的范围内；但由于无机颗粒 C 是无定形二氧化硅，认为连续可拉伸性和产率不好。所得膜的滑移性能也稍差。膜的性能如表 1 所示。

对比实施例 4

用 30 μm 厚的低密度聚乙烯膜(Tohcello Co.Ltd 的产品 FC-S 300 号)作为载体。混合聚酯嵌段共聚物 A 和通过把无机颗粒 A 和脂肪酸酰胺 A 加进聚酯嵌段共聚物 A 所制成的母粒，以制成含 1.0 wt%无机颗粒 A 和 0.2 wt%脂肪酸酰胺 A，其余是聚酯嵌段共聚物 A 的混合物。把该混合物以 250℃的熔体温度从配置有 T 型口模的 50 mm 挤出机中熔体挤出，并使之与表面温度为 18℃的冷鼓接触而冷却，以形成聚乙烯/聚酯基弹性体层合膜。然后从聚酯嵌段共聚物膜剥下聚乙烯，以获得 10 μm 厚的未拉伸聚酯基弹性体膜。由于所得膜是未经拉伸的，它具有低拉伸强度和低耐穿刺性，而且永久变形大，这使该材料质量低劣而不宜作服装织物。该膜的性能如表 1 所示。

对比实施例 5

如表 1 所述，无机颗粒 A 的混入量改变了，此外，实施类似于实施例 1 的方法，以获得 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。所得膜的性能如表 1 所示。由于对比实施例 2 中的材料混进了过量的无机颗粒 A，拉伸时断裂太频繁以致无法形成有用的膜。

对比实施例 6

用无机颗粒 D 代替无机颗粒 A；此外，实施类似于实施例 1 的方法，以获得 10 μm 厚的双轴拉伸聚酯基弹性体膜。由于无机颗粒 D 的颗粒尺寸太大，膜在拉伸时断裂太频繁以致无法收集到有用的膜。

对比实施例 7

把脂肪酸酰胺的用量改变到 0.005 wt%；此外，以类似于实施例 1 的方法进行熔体挤出，但膜大范围地粘结在冷鼓上。由于挤出物从冷

鼓上剥离的趋势逐渐变坏，断定不可能形成膜，就此停止进一步的拉伸步骤。

对比实施例 8

在实施例 1 中，如上所述，就在拉幅机型同步双轴拉伸机的片材喂料段内用夹头夹持片材的夹持部分之前，夹头已用空气充分冷却以控制拉伸期间夹头部分的温度 T_E 为 55℃，如前所述。另一方面，在参考实施例 1 中，以类似于实施例 1 的方法保障稳定的拉伸操作，同时如上所述保持未牵引片材的截面形状和拉伸温度 T_C 为 50℃，停止在拉伸机喂料部分前的夹头冷却。然后，夹头部分的温度 T_E 达到 75℃。换句话说，夹头部分的温度 T_E 处于比拉伸温度 T_C 高 20℃的高温下。当在这样的条件下继续拉伸时，片材在约 15 min 内开始在夹头处断裂。

对比实施例 9

与参考实施例 1 相反，在本实施例中，在拉伸机喂料段之前对夹头吹液氮，从而保持夹头部分的温度在 20℃。这样，夹头部分的温度 T_E 就比拉伸温度 T_c 低 20℃以上。此外，以类似于参考实施例 1 的方式继续拉伸并在约 10 min 内，片材开始从中心部分断裂。

实施例 8

用实施例 1 中所获得的 10 μm 厚双轴拉伸聚酯基弹性体膜。所用的胶粘剂是固体含量为 39%的聚氨酯胶粘剂，其配方如下：100 重量份 UD-108(Seiko Kasei KK 生产的聚氨酯胶粘剂)、3 重量份 PLATAMID H-103(Elf Atochem,Japan Company; 聚酰胺热熔胶粘剂)、5 重量份 Coronate HL，一种异氰酸酯化合物，Nippon Polyurethane Industry Co.Ltd 的产品，和 15 重量份甲乙酮。然后，用带有点深为 250 μm、直径为 0.7 mm 以及间距为 0.35 mm 的 25 目(mesh)点图形的凹版辊，把该胶粘剂涂布到膜 A 上。胶粘剂覆盖约 40%表面。

所用的纤维织物是聚酯织造织物材料，其已经在经向和纬向上都用 83 分特（decitex）/72 根单丝的聚酯(PET)复丝，以平纹编织法织造，经线密度为 110 根单丝/2.54 cm 和纬线密度为 90 根单丝/2.54 cm,洗净，并作斥水性处理。

然后把涂有上述胶粘剂的膜与聚酯织物材料层合，并在 130℃的温度和 30 kPa 的压力下，以 30 m/min 的速度热粘结，以得到膜-层合织物 A。膜和织物的性能如表 2 所示。

实施例 9

用实施例11中所述的方法把实施例7中所得的膜成形为膜-层合织物 B。表 2 给出了该膜和膜-层合织物的性能。

实施例 10

所用的纤维织物是尼龙织造材料，其已经在经向和纬向上都用 83 分特/72 根单丝的尼龙复丝，以平纹编织法织造，经线密度为 110 根单丝/2.54 cm 和纬线密度为 90 根单丝/2.54 cm，洗净，并作斥水性处理。此外，按实施例 11 的方法来获得膜-层合织物 C。表 2 给出了该膜和膜-层合织物的性能。

利用实施例 8～10 中具有优良透湿性和机械性能的膜的膜-层合织物表现出优良性能：高耐静压性保留率和耐长期洗涤。

对比实施例 10

用对比实施例 4 中所得的未拉伸 10 μm 厚聚酯基弹性体膜，按实施例 8 的方法，形成膜-层合织物 D。表 2 给出了该膜和膜-层合织物的性能。

由于对比实施例 10 的膜-层合织物 D 使用了耐穿刺性低劣的未拉伸膜，所以该产品不适合于包含在缝纫机之类上用针穿透的机械加工法；穿着舒适性不良，因为当穿着者穿衣时会遭涩卡；而且在穿上时，肘部反复弯曲循环之后，可以看到膜塌陷，因为已使用了高永久变形的膜。此外，它还具有低的耐静压性保留率且不适合耐长期洗涤。

对比实施例 11

用双辊筒(comma coater)把固体浓度为 21%和粘度为 5000 mPa(25℃)的聚氨酯树脂溶液涂布到 EV130TPO(Lintex Company 制造的脱模纸)的脱模面，涂布厚度为 20 g/m^2，所述聚氨酯溶液的配方如下：100 重量份 HI-MUREN NPU-5(醚型聚氨酯树脂，Dainichiseika Co.Ltd 的产品)、10 重量份异丙醇和 10 重量份甲苯。然后，在 100℃干燥该组合体 2 min，以获得聚氨酯树脂膜。然后以类似于实施例 1 的方法在膜上涂布胶粘剂。表 2 给出了聚氨酯树脂膜的性能。性能是以聚氨酯膜从脱模纸上剥离下来后的形式测量的。

至于纤维织物，使用实施例 8 中所用的聚酯织造材料来层合到其上已涂有胶粘剂的聚氨酯树脂膜上，然后在 130℃的温度和 30 kPa 的压力下，以 30 m/min 的速度进行热粘合，以获得膜层合织物 E。表 2

给出了它的性能。

由于该对比实施例 11 的膜-层合织物 E 已用以上的聚氨酯树脂膜代替了本发明的聚酯基弹性体膜，它具有低劣的耐静压性保留率，因此作为纤维织物，它在耐长期洗涤方面质量低劣且不适合长期使用。

表 1

	聚酯嵌段共聚物	有机或无机颗粒			脂肪酸酰胺		可操作性	双轴拉伸		膜物理性能				
		类型	颗粒尺寸 μm	混入量% 重量	类型	混入量% 重量		拉伸面积比	可拉伸性	残余应变 %	湿传递速率 g/m^2. 24hr	拉伸强度 MPa	耐穿刺性 N/mm	动摩擦系数
实施例 1	A	A (二氧化硅)	2.5	1.0	A(StAm)	0.2	o	10	o	2.8	6000	60	290	0.8
实施例 2	A	A (二氧化硅)	2.5	2.0	A(StAm)	0.2	o	10	o	2.8	6200	58	300	0.5
实施例 3	A	A (二氧化硅)	2.5	1.0	A(StAm)	1.0	o	10	o	2.9	6200	60	280	0.9
实施例 4	A	E (PMMA)	4.5	1.0	A(StAm)	0.2	o	10	o	3.0	5900	58	270	0.9
实施例 5	A	F (蜜胺)	1.5	1.0	A(StAm)	0.2	o	10	o	2.9	5600	62	270	1.0
实施例 6	A	A (二氧化硅)	2.5	1.0	B(BhAm)	0.2	o	10	o	3.1	5800	61	290	0.9
实施例 7	B	A (二氧化硅)	2.5	1.0	A(StAm)	0.2	o	10	o	3.7	3500	60	290	0.6
对比实施例 1	A	A (二氧化硅)	2.5	0.1	A(StAm)	0.2	o	10	o	3.1	6400	61	270	2.5
对比实施例 2	A	B (二氧化硅)	0.5	1.0	A(StAm)	0.2	o	10	□	3.0	6000	48	260	1.8
对比实施例 3	A	C (二氧化硅*)	2.7	1.0	A(StAm)	0.2	o	10	□	3.0	5600	45	240	1.4
对比实施例 4	A	A (二氧化硅)	2.5	1.0	A(StAm)	0.2	o	未拉伸		13.5	5500	25	120*	1.3

对比实施例5	A	A(二氧化硅)	2.5	5.0	A(StAm)	0.2	o	10	x	由于不良的拉伸，不能获得膜
对比实施例6	A	D(二氧化硅)	10	1.0	A(StAm)	0.2	o	10	x	由于不良的拉伸，不能获得膜
对比实施例7	A	A(二氧化硅*)	2.5	1.0	A(StAm)	0.005	X	由于粘附到冷鼓，难以形成膜。		

有机或无机颗粒

二氧化硅：球形二氧化硅

二氧化硅*：无定形二氧化硅

PMMA：球形聚甲基丙烯酸甲酯

蜜胺：球形蜜胺-甲醛

StAm：硬脂酰胺

BhAm：山萮酸酰胺

可拉伸性

o：可拉伸性良好

□：能拉伸，但连续操作难以超过30 min或更长

X：不能拉伸

耐穿刺性

*：针在50 mm穿刺[变形]长度未穿透

表 2

	聚酯嵌段共聚物	织物	膜层合织物	膜性能				织物耐静压性 (kPa)		
				残余应变 (%)	湿传递速率 ($g / m^2 \cdot 24\ hr$)	拉伸强度 (MPa)	耐穿刺性 (N / μm)	未洗涤	100 次洗涤	% 静压保留率
实施例 8	A	PET	A	2.8	6000	60	290	200	200	100%
实施例 9	B	PET	B	3.5	3500	60	290	270	260	96%
实施例 10	A	Ny	C	2.8	6000	60	290	200	190	95%
对比实施例 10	A	PET	D	13.5	5500	25	120*	120	100	83%
对比实施例 11	-	PET	E	3.7	5800	20	100*	130	110	85%

*: 针在 50 mm 穿刺[变形]长度未穿