

중합체 수지 코팅을 갖는 지지체를 포함하고 지지체로부터 먼 쪽의 상기 열가소성 중합체 수지 표면과 접촉하는 가박성 박리층을 추가로 포함하고, 임의로 지지체와 열가소성 중합체 수지 사이에 타이층을 추가로 포함하는 라미네이트, 특히 방수 투습성 라미네이트의 제조 방법이 설명된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

지지체층을 형성하거나 또는 제공하는 단계,

지지체층의 표면 상에 50 μm 미만의 두께를 갖는 열가소성 중합체 수지 코팅, 및 두께가 열가소성 중합체 수지 코팅 두께의 30% 이상이고, 열가소성 중합체 수지 코팅 두께보다는 작은 가박성 박리층을 공압출에 의해 제공하는 단계, 및

열가소성 중합체 수지 코팅으로부터 박리층을 제거하는 단계를 포함하며,

상기 열가소성 중합체 수지가 10 내지 10,000 초⁻¹에서 및 200 내지 260 °C의 온도에서 표준 ISO11443에 따라 측정하였을 때 3000 Pa.s 미만의 점도를 갖고,

상기 지지체가 폴리오레핀을 포함하며, 열가소성 중합체 수지층이 1종 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머를 포함하는 것인,

표면 상에 열가소성 중합체 수지 코팅을 갖는 지지체를 포함하고 지지체로부터 먼 쪽의 상기 열가소성 중합체 수지 표면과 접촉하는 가박성 박리층을 추가로 포함하는 지지체 중간체의 제조 방법을 포함하는,

라미네이트의 제조 방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 열가소성 중합체 수지가 표준 ISO11443에 따라 측정하였을 때 40 내지 1000 Pa.s의 점도를 갖는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 방법이 상기 가박성 박리층을 재활용하는 추가의 단계를 포함하는 방법.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 가막성 박리층이 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 포함하는 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 타이층을 상기 열가소성 중합체 수지와 공압출시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 타이층의 두께가 열가소성 중합체 수지층의 두께보다 작은 방법.

청구항 11.

삭제

청구항 12.

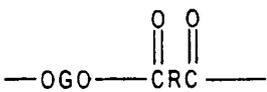
삭제

청구항 13.

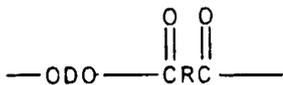
제1항에 있어서,

상기 코폴리에테르에스테르 엘라스토머가 에스테르 결합을 통해 헤드-투-테일(head-to-tail) 연결된 다수개의 반복되는 하기 화학식 I의 장쇄 에스테르 단위 및 하기 화학식 II의 단쇄 에스테르 단위를 갖고, 이 때 코폴리에테르에스테르가 25 내지 80 중량%의 단쇄 에스테르 단위를 함유하는 것인 방법.

<화학식 I>



<화학식 II>



상기 식들 중,

G는 400-3500의 평균 분자량을 갖는 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜로부터 말단 히드록실기의 제거 후에 남아있는 2가 라디칼이고, 이 때 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜에 의해 상기 1종 이상의 코폴리에테르에스테르 내에 혼입된 에틸렌 옥시드 기의 양이 코폴리에테르에스테르의 전체 중량을 기준하여 25 내지 68 중량%이고,

R은 300 미만의 분자량을 갖는 디카르복실산으로부터 카르복실기의 제거 후에 남아있는 2가 라디칼이고,

D는 250 미만의 분자량을 갖는 디올로부터 히드록실기의 제거 후에 남아있는 2가 라디칼이다.

청구항 14.

제9 또는 10항에 있어서, 상기 지지체가 폴리올레핀을 포함하고, 타이층이 에틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체를 포함하고, 열가소성 중합체 수지가 1종 이상의 코폴리에테르에스테르를 포함하는 방법.

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

표면 상에 50 μm 미만의 두께를 갖는 열가소성 중합체 수지 코팅을 갖는 지지체를 포함하고, 열가소성 수지가 10 내지 10,000 초^{-1} 에서 및 200 내지 260 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 표준 ISO11443에 따라 측정하였을 때 3000 Pa.s 미만의 점도를 갖고, 지지체가 1종 이상의 폴리올레핀을 포함하며, 열가소성 중합체 수지층이 1종 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머를 포함하는, ISO 2411에 따라 측정한 양쪽층 사이의 결합 강도가 1 N/m 이상인, 제1항, 제4항, 제5항, 제8항 내지 제10항 및 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 라미네이트.

청구항 23.

제22항에 있어서, $MVTR_{CAS}$ 가 코폴리에테르에스테르 함유층 및 타이층으로부터 지지체로 향하는 방향의 투습도(MVTR)이고 $MVTR_{SAC}$ 가 지지체층으로부터 타이층 및 코폴리에테르에스테르 함유층으로 향하는 방향의 MVTR일 때 $MVTR_{CAS} > MVTR_{SAC}$ 인 라미네이트.

청구항 24.

제23항에 있어서, MVTR 비를 $MVTR_{CAS}/MVTR_{SAC}$ 로 정의할 때 1.5 이상의 MVTR 비를 갖는 라미네이트.

청구항 25.

제22항에 있어서, 타이층의 투습도(MVTR)가 25 마이크론 두께의 시험 표본의 경우에 ASTM E96-66(Procedure BW)에 의거할 때 100 내지 2000 g/m²/24시(100 내지 2000 gm.mil/m²/24시)인 라미네이트.

청구항 26.

제22항에 있어서, 코폴리에테르에스테르 함유층의 투습도(MVTR)가 25 마이크론 두께의 시험 표본의 경우에 ASTM E96-66(Procedure BW)에 의거할 때 2500 g/m²/24시(2500 gm.mil/m²/24시) 이상인 라미네이트.

청구항 27.

제22항에 있어서, 열가소성 중합체 수지 코팅이 35 μm 미만의 두께를 갖고, 지지체층과 중합체 수지 코팅 사이의 결합 강도가 3 N/m 이상인 라미네이트.

명세서

기술분야

본 발명은 지지체 및 중합체 코팅, 특히 얇은 중합체 코팅을 포함하는 라미네이트의 제조 방법, 특히 압출 코팅 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 추가로 의료, 의류, 위생, 농업 및 건설 분야에, 예를 들면 옷, 기저귀 또는 지붕 언더라이너(roof underliner)에 유용한 라미네이트 제품의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

부직포 또는 다른 지지체 상에 중합체 수지, 예를 들면 폴리우레탄, 폴리아미드 또는 폴리에스테르 수지의 압출 용융 코팅 방법이 공지되어 있다. 이 방법은 일반적으로 중합체를 그의 용점 위의 온도로 가열시키는 단계, 이것을 플랫 다이로 통해 용융 중합체 커튼을 관통하는 지지체 상에 압출시키는 단계, 코팅된 지지체에 압력을 가하여 밀착시키는 단계 및 이어서 냉각시키는 단계를 포함한다. 압출 용융 코팅 방법은 적층된 구조물을 단단계 방법으로 경제적으로 제조할 수 있게 하기 때문에 널리 사용된다.

몇몇 경우, 중합체 수지층은 지지체와 중합체 수지층 사이에 추가의 접착제 또는 프라이머의 필요없이 지지체에 대한 결합을 형성할 수 있다. 다른 경우, 적절한 밀착은 지지체에 도포된 추가의 접착제 또는 프라이머의 사용에 의해서만 얻어진다. 별법으로는, "타이층(tie layer)"이 중합체 코팅을 지지체에 부착시키기 위하여 상용화제로서 중합체 코팅과 공압출된다.

그러나, 압출 용융 코팅 방법에 대한 단점들이 여전히 있다. 특히, 특정 중합체 및 지지체 조합의 경우에는 추가의 접착제 또는 프라이머 또는 타이층의 사용 조차도 라미네이트 제품의 층박리에 대한 저항성이 높도록 중합체 수지와 지지체 사이에 강한 결합을 확실히 형성할 수 있도록 하기에 충분하지 못할 수 있다. 이것은 특히 얇은 중합체 수지층을 갖는 라미네이트를 제조할 필요가 있을 경우이다.

특히 박막이 필요할 때, 특정의 비혼화성 중합체 수지와 지지체 조합의 밀착성이 열등한 한 가지 이유는 중합체 수지 코팅이 지지체와 접촉시에 너무 신속하게 냉각되어 중합체 수지 코팅이 지지체의 표면과 상호작용하여 강한 밀착을 생성하기에 충분한 시간을 줄 수 없기 때문인 것으로 생각된다. 대개는, 비혼화성 중합체 수지 코팅과 지지체, 예를 들면 폴리에스테르 코팅과 폴리에틸렌 지지체 사이의 밀착은 주로 기계적 결합으로 이루어지고 화학적 결합은 거의 또는 전혀 없는 것으로 여겨진다. 일반적으로 양호한 결합을 확실히 하기 위해서는 지지체의 구조 내로 중합체 수지 코팅이 충분히 많이 침투해야 한다.

또한, 종래의 용융 압출 방법은 얇은 중합체 코팅을 필요로 하는 제품의 제조에 적합하지 않을 수 있다. 상기한 바와 같이, 중합체 수지 코팅은 지지체와 접촉시에 너무 신속하게 냉각될 수 있고, 이것은 일정한 두께를 갖는 층이 형성되기 전에 중합체 코팅이 응고되게 할 수 있다.

압출 용융 코팅 방법의 추가의 단점은 중합체 층 내에 핀홀을 형성시키는 경향이 있다는 것이다. 예를 들면, 라미네이트 구조물이 확실하게 방수성 있도록 하기 위해서는 핀홀을 예방하고 연속 코팅층을 제공하는 것이 중요하다. 핀홀은 지지체가 일반적으로 조대하거나 또는 다공질인 재료로 이루어지기 때문에 발생된다. 압출 코팅 및 이어지는 압착 동안, 용융 열가소성 수지가 지지체의 기공 또는 간극으로 들어가고, 그 결과 열가소성 수지 필름이 지지체 표면 상의 기복 또는 섬유상 돌출부에 의해 파열될 수 있다. 핀홀은 얇은 중합체 수지 코팅의 제조에 있어서 특히 문제이고, 상기 코팅 중에 핀홀을 방지하기 위해서는 일반적으로 중합체 수지가 지지체 내로 적게 침투되어야 할 필요가 있다. 그러므로 지지체에 강하게 밀착된 핀홀없는 얇은 중합체 코팅을 얻는 것이 문제가 된다.

열등한 밀착성 및 핀홀의 문제점을 최소화시키는 한 방법은 중합체 수지층의 두께를 증가시키는 것이다. 보다 두꺼운 수지층은 중합체 수지와 지지체의 계면에서 온도를 유지하는 효과를 갖고, 이것이 보다 강한 결합이 형성될 수 있도록 하는 것으로 여겨진다. 또한, 보다 두꺼운 수지층은 지지체 중의 요철에 의한 파열을 덜 일으키고, 따라서 핀홀을 덜 형성한다.

그러나, 중합체 수지층의 두께를 증가시키는 것은 경제적으로 불리하고, 제품의 최종 용도에 항상 적절하지는 않다. 상기한 바와 같이, 라미네이트 제품이 얇은 중합체 필름층을 포함하는 것이 때때로 바람직하다. 예를 들면, 투습성 라미네이트의 경우, 추가의 두께는 투습도를 감소시킨다. 라미네이트 구조물은 또한 예를 들면 랩핑 재료, 직물, 의료용 재료, 포장 재료 등의 제조에서 방수 재료 또는 투습성 막으로 사용된다. 핀홀을 최소화시키고 적절한 방수성을 제공하기 위하여 상기 라미네이트 중의 수지층 두께가 증가되었기 때문에 부직포의 바람직한 특성이 상실된다. 상기 용도에 적합한 라미네이트는 예를 들면 부직포 지지체 상의 폴리에틸렌 수지 코팅으로 이루어질 수 있다. 상기 라미네이트 중의 수지층 두께는 핀홀을 막기 위하여 40 μm 이상, 바람직하게는 60 μm 이상이어야 하고, 이것은 라미네이트 구조물을 강성 및 경질로 만드는 효과를 갖고, 따라서 제품의 가치를 떨어뜨린다.

EP-A-0611037은 보호복, 기저귀 및 지붕 언더라이너에 사용할 수 있는 라미네이트의 제조 방법을 설명한다. 이 방법에서는, 3 내지 25 μm 의 두께를 갖는 투습성 액체 불투과성 차단층이 차단층의 한 면 상의 1 내지 5 μm 두께의 박리층 및 차단층의 다른 면 상의 1 내지 5 μm 두께의 타이층과 함께 공압출된다. 타이층은 직물 또는 부직물과 같은 다공성 지지체에 밀착된다. 타이층은 대표적으로는 에틸렌 공중합체 또는 폴리우레탄과 같은 열가소성수지를 포함하고, 다공성 지지체와 통기성 열가소성 차단층 사이의 밀착성을 개선시키는 작용을 한다.

EP-A-0295694는 방수 투습성 라미네이트를 제조하기 위한 압출 용융 코팅 방법을 설명하는데, 이것은 지지체 재료의 바람직한 특성들을 유지하면서 핀홀없이 적절한 방수성을 병행시키는 문제를 해결한다. 라미네이트를 제조하는데 사용된 열가소성 중합체 수지는 압출 온도 아래 20 내지 30 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 적어도 5000 Pa.s의 용융 점도를 가져야 할 필요가 있고, 이것은 5 내지 30 μm 의 두께를 갖는 열가소성 수지 필름의 제조를 가능하게 한다. 이 점도 조건을 만족시키지 않는 수지의 사용은 핀홀을 발생시키는 것으로 보고되어 있다. 압출기 가열 온도는 다이로부터 압출된 직후의 수지의 용융 점도가 100 내지 1000 Pa.s 범위 내도록 설정된다. 이러한 높은 온도 의존성 점도 프로파일과 일치하는 수지는 압출 방법에서 비교적 불안정한 것으로 보고되어 있다. 따라서, EP-A-0295694의 라미네이트 구조물의 제조에서, 제1 열가소성 수지층과 가박성(peelability)을 갖는 추가의 "박리층"(대표적으로는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌)이 제1 열가소성 수지와 함께 공압출된다. 이어서 박리층을 냉각 후에 박리시켜 바람직한 구조물을 얻는다.

JP-A-1071742는 열가소성 수지가 압출 온도 아래 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 적어도 50000 포아즈의 용융 점도를 갖는, 5 내지 30 μm 의 두께를 갖는 열가소성 수지층 및 다공성 지지체를 포함하는, 의료용 방수 시트, 수술복 직물 또는 방풍 직물로서 사용하기 위한 라미네이트를 설명한다. 이 라미네이트의 제조 방법 역시 열가소성 수지층과 추가의 박리층의 공압출을 포함한다.

이 선행 기술은 특정의 최소 점도를 갖는 중합체를 사용하여 제조된 라미네이트에 관한 것으로, 보다 낮은 점도를 갖는 중합체를 사용하여 지지체 상에 매우 얇은 필름을 제조할 필요가 있을 때 만나게 되는 문제점들을 해결하지는 못한다. 대표적으로는, 점도가 특정 수준 이하일 때, 용융 중합체는 지지체의 간극 및 기공 내로 보다 용이하게 흐르게 되고, 이것은 중합체 코팅이 박층 코팅일 때, 특히 얇은 중합체 층과 지지체 사이에 양호한 결합 강도가 요구될 때, 핀홀 경향을 증가시키게 된다. 이들 선행 기술 방법도 또한 비혼화성 중합체 수지와 지지체층들 사이의 밀착성을 개선시키려는 문제를 해결하지 못하였다. 매우 얇은 중합체 수지층과 지지체층 사이에 양호한 밀착성을 갖는 라미네이트 구조물을 제조하기 위한 경제적인 방법을 여전히 필요로 하고 있다.

본 발명의 주 목적은 중합체 수지와 지지체층 사이에 양호한 밀착성을 갖는 라미네이트, 특히 저 점도의 중합체 수지를 포함하는 라미네이트, 및 특히 종래의 적층 또는 압출 코팅 방법을 사용하여서는 강하게 밀착되지 않는 중합체 수지 및 지지

체 조합을 포함하는 라미네이트의 개선된 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 수지층 내에 홀을 형성하지 않고서 수지층에 양호한 결합 강도로 결합된 얇은 중합체 수지층을 갖는 라미네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 방수 투습성 라미네이트, 특히 다른 투과도를 갖는 라미네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따라, 지지체층을 형성하거나 또는 제공하는 단계 및 지지체층의 표면 상에 열가소성 중합체 수지 코팅 및 가박성 박리층을 제공하는 단계를 포함하고, 열가소성 중합체 수지가 표준 ISO11443에 따라 측정하였을 때 약 3000 Pa.s 미만의 점도를 갖고, 가박성 박리층의 두께가 열가소성 중합체 수지 코팅 두께의 30% 이상이고, 50 μm 미만인 상기 코팅 두께보다는 작은 것을 특징으로 하는, 표면 상에 열가소성 중합체 수지 코팅을 갖는 지지체를 포함하고 지지체로부터 먼 쪽의 상기 열가소성 중합체 수지 표면과 접촉하는 가박성 박리층을 추가로 포함하는 지지체 중간체의 제조 방법을 포함하는, 청구항 1에 따른 라미네이트의 제조 방법이 제공된다.

열가소성 중합체 수지는 주로 1종 이상의 폴리에테르 에스테르 공중합체로 이루어진다. 바람직한 코폴리에테르 에스테르 블록 공중합체는 미국 특허 제4,739,012호[듀퐁(Du Pont)에게 양도됨]에 기재되어 있는 바와 같이, 연질 폴리에테르 세그먼트 및 경질 폴리에스테르 세그먼트를 갖는 세그먼트 엘라스토머이다. 적합한 폴리에테르 에스테르 블록 공중합체는 듀퐁에 의해 상품명 하이트렐(Hytrel)(등록상표) 하에 시판되고 있다. 하이트렐(등록상표)은 듀퐁의 등록된 상표이다. 열가소성 중합체 수지는 1종 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머를 포함하는데, 이제 본 발명을 이 실시태양에 관하여 설명하고자 한다.

라미네이트의 제조 방법은 당 업계에 공지된 종래의 기술들을 포함할 수 있다. 그러나, 편리하게는 이 방법은 멀티-오리피스 다이의 독립적인 오리피스들을 통한 각 층의 공압출에 이은 여전히 용융된 층들의 합체(uniting)에 의해, 또는 바람직하게는 각 중합체의 용융 스트림들을 먼저 다이 마니폴드로 이어지는 채널 내에서 합체시킨 후 상호혼합없는 층류 상태에서 다이 오리피스로부터 함께 지지체 상으로 압출시키는 단일 채널 공압출에 의해 각 층이 지지체 상으로 공압출되는 공압출 방법이다. 이 방법은 또한 종래의 적층 기술, 예를 들면 지지체와의 적층과 동시에 또는 그 전에 예비성형된 중합체 코팅층 및 예비성형된 박리층의 적층, 또는 예를 들면 예비성형된 코폴리에테르에스테르 함유층 상으로 박리층의 구조를 포함할 수 있다. 대표적으로는, 이러한 적층 기술은 열간 롤 칼렌더링 장치 상에서 각 층들의 열 적층을 포함하며, 이 때 코폴리에테르에스테르 함유층을 지지체에 결합시키는데 사용된 온도는 박리층이 아닌 코폴리에테르에스테르 함유층을 용융시키기에 충분하지만 박리층은 용융시키지 않도록 하는 것이고, 충분한 압력의 인가로 층들이 결합되게 된다. 압출 및 적층 기술들의 병행이 사용될 수 있다.

바람직하게는, 이 방법은 박리층이 상기 코폴리에테르에스테르 함유층과 공압출되는 압출 코팅 방법이다.

본 발명의 방법은 코폴리에테르에스테르 함유층과 지지체 사이에 양호한 밀착성을 갖는 라미네이트, 특히 종래의 적층 또는 압출 코팅 방법을 사용해서는 강하게 밀착되지 않는 코폴리에테르에스테르 코팅 및 지지체 조합물을 포함하는 라미네이트를 제공하는 이점을 갖는다. 이 방법은 얇은 중합체 수지층을 갖는 라미네이트의 제조에 특히 유용하다. 이 방법은 또한 방수 투습성 라미네이트, 특히 차등적인 투습도를 갖는 라미네이트의 제조에 특히 유용하다.

본 발명의 방법은 얇은 코폴리에테르에스테르 함유층, 특히 50 μm 미만, 특히 약 30 μm 미만, 특히 약 20 μm 미만의 두께를 갖는 층을 포함하는 라미네이트의 제조에 특히 유용하다. 바람직하게는 코폴리에테르에스테르 함유층은 5 μm 이상, 바람직하게는 12 μm 이상이다.

의구심을 없애기 위하여, 층들의 서로에 대한 순서는 다음과 같다. 코폴리에테르에스테르 함유층은 지지체에 인접하고, 가박성 박리층은 지지체로부터 먼 쪽의 코폴리에테르에스테르 함유층 표면 상에서 코폴리에테르에스테르 함유층에 인접한다.

지지체는 임의의 직물 또는 부직 재료, 바람직하게는 부직 재료, 보다 바람직하게는 스펀본디드 재료일 수 있다. 본 발명의 한 실시태양에서, 지지체는 50중량% 이상, 특히 65 중량% 이상, 특히 약 90 중량% 이상 및 특히 99 중량% 이상의 폴리에테렌, 특히 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 포함한다. 폴리에테렌은 소량의 다른 공단량체 단위들을 함유할 수 있지만, 올레핀 반복 단위들을 50 중량% 이상, 특히 65 중량% 이상, 특히 90 중량% 이상 및 특히 99 중량% 이상 함유해야 한다. 한 실시태양에서는, 섬유는 50 중량% 이상, 특히 65 중량% 이상, 특히 90 중량% 이상 및 특히 99 중량% 이상이 폴리올레핀 섬유이다. 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "스펀본디드 재료"는 압출되고, 연신된 후에 연속 벨트 상에 놓여진 필라멘트에 의해 형성된 부직포를 의미한다. 결합은 몇 가지 방법에 의해, 예를 들면 열간 롤 칼렌더링에 의해 또는 승압에서 포화

된 스티프실을 통해 웹을 통과시킴으로써 수행된다. 본 발명에 유용한 스펀본디드 부직포의 한 예는 이.아이. 듀퐁 디 네모아스 앤드 캄파니(E.I. du Pont de Nemours and Company)로부터 입수할 수 있는 타이파르(Typar)(등록상표) 스펀본디드 폴리프로필렌이다.

본 발명의 한 실시태양에서, 본 방법은 코폴리에테르에스테르 함유층과 지지체 사이에 타이층을 제공하는 단계를 추가로 포함한다. 타이층은 지지체에 대한 코폴리에테르에스테르 중합체 코팅의 밀착성을 추가로 개선시키는 기능을 수행한다. 달리 말하면, 타이층은 지지체와 코폴리에테르에스테르 중합체를 상용화시킬 수 있고, 지지체 및 코폴리에테르에스테르 중합체 모두에 강한 결합을 형성시킨다. 바람직한 실시태양에서, 타이층은 에틸렌과 비닐 아세테이트의 1종 이상의 공중합체, 바람직하게는 약 30 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 60 내지 약 85 중량%, 바람직하게는 약 67 내지 약 77 중량%의 에틸렌 공단량체 단위 및 약 10 내지 약 70 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 40, 바람직하게는 약 23 내지 약 33 중량%의 비닐 아세테이트 공단량체 단위를 포함하는 공중합체를 포함한다. 이러한 타입의 상업적으로 입수할 수 있는 재료로는 엘박스(ELVAX)(등록상표)(이. 아이. 듀퐁 디 네모아스 앤드 캄파니로부터 입수할 수 있는 EVA)를 들 수 있다. 상기한 양의 에틸렌 및 비닐 아세테이트 단위가 역시 존재하는 한, 다른 공단량체 단위들이 소량으로 공중합체 중에 존재할 수 있다. 상기 타이층은 지지체가 폴리올레핀을 포함하고 열가소성 중합체 수지가 1종 이상의 코폴리에테르에스테르를 포함할 때 특히 유용하다.

타이층은 당 업계에 공지된 종래의 첨가제들을 추가로 포함할 수 있다. 타이층에 존재하는 에틸렌과 비닐 아세테이트를 포함하는 상기 공중합체의 양은 바람직하게는 타이층의 80 중량% 이상, 보다 바람직하게는 85 중량% 이상, 보다 바람직하게는 95 중량% 이상, 및 가장 바람직하게는 실질적으로 100 중량%를 구성한다.

타이층의 두께는 코폴리에테르에스테르 함유층의 두께 미만이고, 바람직하게는 약 1 μm 내지 약 20 μm , 바람직하게는 약 2 μm 내지 약 8 μm , 보다 바람직하게는 약 2 μm 내지 약 6 μm 이다.

임의적으로, 라미네이트는 지지체와 타이층 사이에 위치하고 라미네이트의 투습도(MVTR)를 감소시킬 수 있는 중합체를 포함하는 조절층을 포함할 수 있다. 조절층이 라미네이트의 MVTR을 감소시키는 효과를 갖고 조절층이 지지체 및 타이층 모두와 혼화성인 한, 조절층에 사용될 수 있는 중합체에 대해 특별한 제한은 없다. 적합한 중합체의 예로는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 또는 에틸렌 및(또는) 프로필렌을 주 반복 단위로 포함하는 이들의 공중합체를 들 수 있다. 조절층의 대표적인 두께는 2 내지 15 μm , 바람직하게는 10 내지 15 μm 이다.

본 발명의 추가의 실시태양에서는, 본 방법은 코폴리에테르에스테르 함유층의 도포 전에 또는 코폴리에테르에스테르 함유층 및 타이층의 도포 전에 지지체의 표면 상에 추가의 접착제 또는 프라이머를 제공하는 추가의 단계를 포함한다.

본 발명의 방법은 임의적으로 라미네이트의 냉각에 뒤이은 온라인 공정에서, 또는 라미네이트 운송 후의 나중 단계에서 박리층을 제거하는 단계 및 라미네이트로부터 일단 제거되면 박리층을 재활용하는 추가의 단계들 중의 1개 이상을 포함한다.

가박성 박리층은 코폴리에테르에스테르 함유층에 대하여 가박성을 가져야 하며, 바람직하게는 이들과 공압출가능하다. 가박성 박리층의 중요한 요구조건은 그의 점도가 라미네이트의 제조에 관련된 가공 온도에서 코폴리에테르에스테르의 점도와 유사해야 한다는 것이다. 가박성 박리층은 일반적으로 중합체 수지, 대표적으로는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 또는 에틸렌 및(또는) 프로필렌을 주 반복 단위로 포함하는 이들의 공중합체를 포함한다. 바람직한 실시태양에서, 박리층은 저 밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 포함한다. 적합한 LDPE의 예는 스타밀란(STAMYLAN)(등록상표) 8108(DSM 제품)이다.

가박성 박리층의 두께는 코폴리에테르에스테르 함유층의 두께에 의존하게 될 것이다. 가박성 박리층은 코폴리에테르에스테르 함유층이 확실히 지지체의 구조 내로 적절하게 침투될 수 있도록 충분히 두꺼워야 한다는 것이 중요하다. 가박성 박리층은 코폴리에테르에스테르 함유층으로부터 박리될 수 있을 정도로 충분히 두꺼워야 한다는 것 역시 중요하다. 그러나, 박리층이 너무 두꺼우면, 편축이 발생된다. 박리층의 두께는 코폴리에테르에스테르 함유층의 두께 미만이어야 함을 이제 발견하였다. 바람직하게는, 박리층의 두께는 코폴리에테르에스테르 함유층의 두께의 약 90% 이하, 보다 바람직하게는 약 80% 이하이어야 한다. 박리층의 두께는 코폴리에테르에스테르 함유층의 두께의 30% 이상이다. 달리 말하면, T_{RL} 이 박리층의 두께이고 T_{CL} 이 코폴리에테르에스테르 함유층의 두께라면, T_{RL}/T_{CL} 은 1 미만, 바람직하게는 약 0.9 미만, 보다 바람직하게는 약 0.8 미만이어야 한다. 또한, T_{RL}/T_{CL} 이 약 0.3보다 더 크다. 바람직한 실시태양에서, T_{RL}/T_{CL} 은 약 0.8이다.

예를 들면, 본 발명의 한 실시태양에서, 코폴리에테르에스테르 함유층의 두께는 약 30 μm 이다. 따라서, 가박성 박리층의 두께는 약 30 μm 미만, 바람직하게는 약 27 μm 미만 및 9 μm 이상, 바람직하게는 약 24 μm 이어야 한다.

가박성 박리층은 하기하는 이점들 중의 하나 이상을 제공할 수 있다:

(a) 코팅 공정 동안 온도 및 그에 따라 중합체 코팅의 흐름을 조절하기 위한 열 조절층으로서 작용할 수 있다. 달리 말하면, 박리층은 중합체 코팅층에 추가의 열 용량을 제공하고, 이것은 코팅층이 보다 높은 온도에서 보다 오랫동안 머무를 수 있게 하고, 따라서 용융될 수 있게 한다. 이러한 연장된 용융 지속기간은 중합체가 지지체의 임의의 간극 내로 흘러들어가, 기계적 밀착성을 개선시키는 추가의 시간을 제공하는 것으로 생각된다. 몇몇 경우, 추가의 열은 중합체 수지와 지지체 사이의 계면의 용융을 개시시키거나 또는 증가시켜서 밀착 강도를 증가시킬 수 있다. 두께 및 박리층 조성 및 그의 온도의 변화는 냉각 시간 및 중합체 코팅의 흐름의 조절을 가능하게 하고, 이것은 다시 중합체 수지와 지지체 사이의 밀착 강도에 대한 보다 큰 조절을 가능하게 한다. 보다 일정한 라미네이트의 제조를 가능하게 하기 위하여, 특히 열가소성 중합체 수지 층 두께의 균일함의 면에서 코팅 품질에 대한 보다 큰 조절도 또한 가능하게 한다.

(b) 예를 들면 제조 방법의 보다 후반 단계 동안 또는 수송 동안 코폴리에테르에스테르 함유층의 오염을 감소시키거나, 또는 후속되는 가공처리 동안 코폴리에테르에스테르 함유층의 장치에 대한 바람직하지 못한 달라붙음을 감소시키는 보호층으로서 작용할 수 있다.

(c) 장치에 대한 코폴리에테르에스테르 함유층의 바람직하지 못한 점착을 감소시키는 것의 추가의 이점은 공정을 보다 높은 속도로, 대표적으로는 100 m/분 초과, 때때로 150 m/분 이상의 속도로 실시할 수 있게 한다는 것이다.

(d) 중합체 코팅 중에 핀홀, 뿐만 아니라 버블 등의 다른 결함들을 감소시키는 작용을 할 수 있다. 코팅된 지지체에 대한 압력의 인가(예를 들면, 칼렌더 롤에 의해)에 관련된 공정 단계에서 중합체 코팅이 여전히 너무 "연질"일 경우, nip 압력은 강제로 공기를 코팅을 통해 관통시킬 수 있고, 이것은 코팅 방법 동안 붙들려져서 가압될 수 있고 이어서 코팅된 지지체 중에 터지는 버블 또는 공기 포켓에 의해 생성되는 핀홀을 발생시킬 수 있다. 가박성 박리층의 사용은 코팅 내에 공기 포켓의 연행에 대한 저항을 제공할 수 있고, 따라서 보다 일관적인 라미네이트의 제조를 가능하게 할 수 있다.

물론, 본 발명을 상기 (a) 내지 (d) 하에 기재된 이론에 의해 제한하고자 함은 아니다.

코폴리에테르에스테르 함유층은 바람직하게는 그 층 중의 중합체의 중량을 기준하여 50 중량% 이상, 바람직하게는 65 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 보다 바람직하게는 90 중량% 이상 및 특히 99 중량% 이상의 코폴리에테르에스테르를 함유한다. 코폴리에테르에스테르는 아래에서 보다 상세하게 설명되는 바와 같이, 일반적으로 친수성이다.

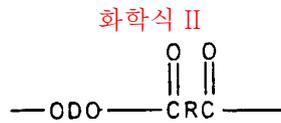
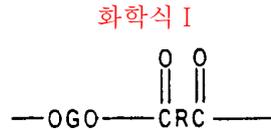
코폴리에테르에스테르의 점도는 표준 ISO11443에 따라 측정하였을 때, 3000 Pa.s 미만 및 바람직하게는 20 Pa.s 이상이다. 바람직하게는, 점도는 표준 ISO11443에 따라 측정하였을 때, 20 내지 2000 Pa.s, 보다 바람직하게는 40 내지 1000 Pa.s, 보다 바람직하게는 50 내지 700 Pa.s 범위이다. Pa.s 단위의 점도는 표준 ISO 11443에 따라 초⁻¹ 단위의 전단 속도 및 온도의 함수로 측정된다. 점도의 측정에 사용된 온도는 중합체의 용점(또는 연화점) 바로 위의 최소치(대표적으로는 약 200 내지 약 210 °C)로부터 열가소성 재료의 가공 방법(예를 들면, 공압출, 사출 성형 및 적층)에 사용된 온도 바로 위의 최대치(대표적으로는 약 230 내지 약 260 °C, 특히 약 240 내지 약 250 °C)까지이다. 열가소성수지의 가공처리에 사용된 온도는 일반적으로 열가소성수지의 용점 위 20 내지 50 °C, 특히 40 내지 50 °C이다. 점도의 측정에 사용된 전단 속도는 열가소성 재료의 가공 방법에서 대표적으로 만나게 되는 것을 포함하는 10 내지 10000 초⁻¹이었다.

본 발명의 한 실시태양에서, 코폴리에테르에스테르의 점도는 표준 ISO11443에 따라 측정하였을 때, 약 200 내지 약 250 °C의 온도 범위에서, 3000 Pa.s 미만 및 바람직하게는 20 Pa.s 이상, 바람직하게는, 20 내지 2000 Pa.s, 보다 바람직하게는 40 내지 1000 Pa.s, 보다 바람직하게는 50 내지 700 Pa.s이다. 별법의 실시태양에서, 코폴리에테르에스테르의 점도는 표준 ISO11443에 따라 측정하였을 때, 본 발명의 방법에 사용된 가공 온도 아래 20 내지 35 °C의 온도에서, 약 3000 Pa.s 미만 및 바람직하게는 20 Pa.s 이상, 바람직하게는, 20 내지 2000 Pa.s, 보다 바람직하게는 40 내지 1000 Pa.s, 보다 바람직하게는 50 내지 700 Pa.s이다. 이 실시태양에서 "본 발명의 방법에 사용된 가공 온도"란 바람직하게는 본 발명의 바람직한 공압출 코팅 방법에 사용된 압출 온도를 말한다.

바람직하게는, 코폴리에테르에스테르의 용점은 120 °C 초과, 일반적으로는 약 120 °C 내지 약 220 °C 이상이다. 코폴리에테르에스테르의 용점이 약 120 °C 미만일 경우, 중합체는 점착성이어서 필름 형태로 취급하기 어렵고, 용점이 약 220 °C 이상일 경우 필름은 과도하게 강성으로 된다. 용점은 표준 ISO 3146에 따라 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정된다.

본 발명의 한 실시태양에서, 코폴리에테르에스테르 엘라스토머는 본 명세서에서 그의 내용을 참고문헌으로 인용하고 있는 미국 특허 제4,725,481호에 기재되어 있는 것들로부터 선택된다.

바람직한 실시태양에서, 코폴리에테르에스테르 엘라스토머는 에스테르 결합을 통해 헤드-투-테일(head-to-tail) 연결된 다수개의 반복되는 하기 화학식 I의 장쇄 에스테르 단위 및 하기 화학식 II의 단쇄 에스테르 단위를 갖고, 이 때 이 코폴리에테르에스테르는 약 25 내지 약 80 중량%의 단쇄 에스테르 단위를 함유한다.



상기 식들 중,

G는 약 400-3500의 평균 분자량을 갖는 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜로부터 말단 히드록실기의 제거 후에 남아있는 2가 라디칼이고, 이 때 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜에 의해 상기 1종 이상의 코폴리에테르에스테르 내에 혼입된 에틸렌 옥시드기의 양은 코폴리에테르에스테르의 전체 중량을 기준하여 약 20 내지 약 68 중량%, 바람직하게는 약 25 내지 약 68 중량%이고,

R은 약 300 미만의 분자량을 갖는 디카르복실산으로부터 카르복실기의 제거 후에 남아있는 2가 라디칼이고,

D는 약 250 미만의 분자량을 갖는 디올로부터 히드록실기의 제거 후에 남아있는 2가 라디칼이다.

상기 코폴리에테르에스테르는 ASTM E96-66(Procedure BW)에 따라 약 2500 이상, 바람직하게는 약 3500 이상, 보다 바람직하게는 약 3500 내지 약 20000 gm.mil/m²/24시의 MVTR을 갖는 것이 바람직하다.

본 명세서에서 사용된 용어 "코폴리에테르에스테르 중에 혼입된 에틸렌 옥시드기"는 장쇄 에스테르 단위 중의 (CH₂-CH₂-O-)기의 전체 코폴리에테르에스테르 중의 중량%를 의미한다. 중합체 중의 양을 결정하기 위해 계수되는 코폴리에테르에스테르 중의 에틸렌 옥시드기는 저분자량 디올에 의해 코폴리에테르에스테르 내로 도입된 에틸렌 옥시드기가 아니라 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜로부터 유도된 것이다.

본 명세서에서 사용된, 중합체 사슬 중의 단위들에 적용된 용어 "장쇄 에스테르 단위"는 장쇄 글리콜과 디카르복실산의 반응 생성물을 말한다. 적합한 장쇄 글리콜은 말단(또는 가능한 한 거의 말단) 히드록시기를 갖고 약 400 내지 약 3500, 특히 약 600 내지 약 1500의 분자량을 갖는 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜이다.

코폴리에테르에스테르를 제조하는데 사용된 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜은 코폴리에테르에스테르의 전체 중량을 기준하여, 약 20 내지 약 68, 바람직하게는 약 25 내지 약 68, 보다 바람직하게는 약 30 내지 약 55 중량%의 에틸렌 옥시드기를 갖는 코폴리에테르에스테르를 생성시키는 양으로 에틸렌 옥시드기를 함유해야 한다. 에틸렌 옥시드기는 중합체가 수증기에 대해 용이하게 투과성인 특성을 갖도록 하고, 일반적으로 코폴리에테르에스테르 중의 에틸렌 옥시드의 %가 보다 높을수록 투습도가 보다 높다. 소량의 제2 폴리(알킬렌 옥시드) 글리콜을 함유하는 에틸렌 옥시드의 랜덤 또는 블록 공중합체가 사용될 수 있다. 일반적으로, 제2 단량체가 존재할 경우, 제2 단량체는 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜의 약 30 몰% 미만, 일반적으로는 약 20 몰% 미만을 구성하게 된다. 대표적인 장쇄 글리콜로는 폴리(에틸렌 옥시드)글리콜, 에틸렌-옥시드 캡핑된 폴리프로필렌 옥시드 글리콜, 폴리(에틸렌 옥시드)글리콜과 다른 글리콜의 혼합물, 예를 들면 에틸렌 옥시드 캡핑된

폴리(프로필렌 옥시드)글리콜 및(또는) 폴리(테트라메틸렌 옥시드)글리콜을 들 수 있으며, 단 생성되는 코폴리에테르에스테르가 약 25 중량% 이상의 양의 에틸렌 옥시드기를 가져야 한다. 약 600 내지 1500의 분자량을 갖는 폴리(에틸렌 옥시드)글리콜로부터 제조된 코폴리에테르에스테르가 우수한 투습도 및 제한된 수팽윤성의 조합을 제공하고 필름으로 성형되었을 때 넓은 온도 범위에 걸쳐 유용한 특성을 나타내기 때문에 바람직하다.

코폴리에테르에스테르의 중합체 사슬 중의 단위에 적용된 용어 "단쇄 에스테르 단위"는 약 550 미만의 분자량을 갖는 저분자량 화합물 또는 중합체 사슬 단위를 말한다. 이들은 저분자량의 디올 또는 디올의 혼합물(약 250 이하의 MW)을 디카르복실산과 반응시켜 상기 화학식 II로 나타내어지는 에스테르 단위를 형성시킴으로써 제조된다.

반응하여 코폴리에테르에스테르의 제조에 사용하기에 적합한 단쇄 에스테르 단위를 형성하는 저분자량 디올 중에는 비고리, 지방족 고리 및 방향족 디히드록시 화합물이 포함된다. 바람직한 화합물은 2 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 디올, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 테트라메틸렌, 1,4-펜타메틸렌, 2,2-디메틸트리메틸렌, 헥사메틸렌 및 데카메틸렌 글리콜, 디히드록시시클로hex산, 시클로hex산 디메탄올, 레조르시놀, 히드로퀴논, 1,5-디히드록시나프탈렌 등이다. 특히 바람직한 디올은 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 디올, 가장 구체적으로는 1,4-부탄디올이다. 사용될 수 있는 비스페놀 중에는 비스(p-히드록시)디페닐, 비스(p-히드록시페닐)메탄 및 비스(p-히드록시페닐)프로판이 포함된다. 디올의 등가의 에스테르 형성 유도체도 또한 유용하다(예를 들면 에틸렌 옥시드 또는 에틸렌 카보네이트가 에틸렌 글리콜 대신에 사용될 수 있다). 본 명세서에서 사용된 용어 "저분자량 디올"은 상기 등가의 에스테르 형성 유도체를 포함하는 것으로 간주되어야 하지만, 그러나 단, 분자량 요구조건은 디올에 관한 것이지 그의 유도체에 관한 것은 아니다.

상기한 장쇄 글리콜 및 저분자량 디올과 반응하여 코폴리에테르에스테르를 생성시키는 디카르복실산은 저분자량, 즉 약 300 미만의 분자량을 갖는 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복실산이다. 본 명세서에서 사용된 용어 "디카르복실산"은 코폴리에테르에스테르 중합체를 형성하는데 있어서 글리콜 및 디올과의 반응에서 디카르복실산과 실질적으로 유사하게 수행되는 2개의 관능성 카르복실기를 갖는 디카르복실산의 산 등가물을 포함한다. 이들 등가물로는 에스테르 및 에스테르 형성 유도체, 예를 들면 산 할로젠화물 및 무수물을 들 수 있다. 분자량 요구조건은 산에 관한 것이지, 그의 등가물 에스테르 또는 에스테르 형성 유도체에 관한 것이 아니다. 따라서, 산이 약 300 이하의 분자량을 갖는 한, 300보다 큰 분자량을 갖는 디카르복실산의 에스테르 또는 300보다 큰 분자량을 갖는 디카르복실산의 산 등가물이 포함된다. 디카르복실산은 코폴리에테르에스테르 중합체 형성 및 본 발명의 조성물 중에서의 중합체의 사용을 실질적으로 방해하지 않는 임의의 치환기 또는 혼합물을 함유할 수 있다.

본 명세서에서 사용된 용어 "지방족 디카르복실산"은 각각 포화된 탄소 원자에 부착된 2개의 카르복실기들을 갖는 카르복실산을 의미한다. 카르복실기가 부착된 탄소 원자가 포화되고 고리 내에 있을 경우, 산은 지환족이다. 공액 불포화를 갖는 지방족 또는 지환족 산은 종종 단일중합 때문에 사용될 수 없다. 그러나, 일부 불포화 산, 예를 들면 말레산이 사용될 수 있다.

본 명세서에서 사용될 때 방향족 디카르복실산은 탄소고리 방향족 고리 구조 중의 탄소 원자에 부착된 2개의 카르복실기들을 갖는 디카르복실산이다. 2개의 관능성 카르복실기들이 모두 동일한 방향족 고리에 부착될 필요는 없고, 1개 이상의 고리가 존재할 경우, 이들은 지방족 또는 방향족 2가 라디칼 또는 2가 라디칼, 예를 들면 -O- 또는 -SO₂-에 의해 연결될 수 있다.

사용될 수 있는 대표적인 지방족 및 지환족 산은 세바스산, 1,3-시클로hex산 디카르복실산, 1,4-시클로hex산 디카르복실산, 아디프산, 글루타르산, 4-시클로hex산-1,2-디카르복실산, 2-에틸수베르산, 시클로펜탄디카르복실산 데카히드로-1,5-나프틸렌 디카르복실산, 4,4'-비시클로hex산 디카르복실산, 데카히드로-2,6-나프틸렌 디카르복실산, 4,4'-메틸렌비스(시클로hex산)카르복실산, 3,4-푸란 디카르복실산이다. 바람직한 산은 시클로hex산-디카르복실산 및 아디프산이다.

대표적인 방향족 디카르복실산으로는 프탈산, 테레프탈산 및 이소프탈산, 비벤조산, 2개의 벤젠 핵을 갖는 치환된 디카르복시 화합물, 예를 들면 비스(p-카르복시페닐)메탄, p-옥시-1,5-나프탈렌 디카르복실산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 2,7-나프탈렌 디카르복실산, 4,4'-술포닐 디벤조산 및 C₁-C₁₂ 알킬 및 그의 고리 치환된 유도체, 예를 들면 할로, 알콕시 및 아릴 유도체를 들 수 있다. 방향족 디카르복실산도 또한 존재한다면, 히드록실산, 예를 들면 p-(베타-히드록시에톡시)벤조산도 또한 사용될 수 있다.

방향족 디카르복실산이 본 발명에 유용한 코폴리에테르에스테르 중합체를 제조하는데 바람직한 균이다. 방향족 산 중에서, 8 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하며, 특히 테레프탈산 단독 또는 프탈 및(또는) 이소프탈산과의 혼합물이 바람직하다.

코폴리에테르에스테르는 상기한 화학식 II에 해당하는 단쇄 에스테르 단위 약 25 내지 80 중량%를 함유하고, 나머지는 상기 화학식 I에 해당하는 장쇄 에스테르 단위이다. 코폴리에테르에스테르가 약 25 중량% 미만의 단쇄 에스테르 단위를 함유할 경우, 결정화 속도는 매우 느리게 되고, 코폴리에테르에스테르는 점착성이며 취급하기 어렵다. 약 80 중량% 이상의 단쇄 에스테르 단위가 존재할 경우, 코폴리에테르에스테르는 일반적으로 너무 강성으로 된다. 코폴리에테르에스테르는 바람직하게는 약 30 내지 60, 바람직하게는 약 40 내지 60 중량%의 단쇄 에스테르 단위를 포함하고 나머지가 장쇄 에스테르 단위이다. 일반적으로, 코폴리에테르에스테르 중의 단쇄 에스테르 단위의 %가 증가할수록 중합체는 보다 높은 인장 강도 및 강성률을 갖고, 투습도가 감소된다. 가장 바람직하게는, 상기 화학식 I 및 II 중에서 R으로 나타내어지는 기의 적어도 약 70%가 1,4-페닐렌 라디칼이고, 상기 화학식 II 중에서 D로 나타내어지는 기의 적어도 약 70%가 1,4-부틸렌 라디칼이고, 1,4-페닐렌 라디칼이 아닌 R기 및 1,4-부틸렌 라디칼이 아닌 D기의 %의 합은 30%를 넘지 않는다. 제2 디카르복실산을 사용하여 코폴리에테르에스테르를 제조하는 경우, 이소프탈산이 선택되는 산이고, 제2 저분자량 디올이 사용되는 경우에는 1,4-부텐디올 또는 헥사메틸렌 글리콜이 선택되는 디올이다.

2종 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머의 블렌드 또는 혼합물이 사용될 수 있다. 블렌드 중에 사용된 코폴리에테르 에스테르 엘라스토머는 개별 기준으로는 지금까지 엘라스토머에 대해 설명된 값 이내이어야 할 필요가 없다. 그러나, 2종 이상의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머의 블렌드는 중량 평균 기준으로 코폴리에테르에스테르에 대해 본 명세서에서 설명된 값과 일치해야 한다. 예를 들면, 동일한 양의 2종의 코폴리에테르에스테르 엘라스토머를 함유하는 혼합물 중에서, 중량 평균인 45 중량%의 단쇄 에스테르 단위를 위하여 한 코폴리에테르에스테르는 6- 중량%의 단쇄 에스테르 단위를 함유할 수 있고 다른 코폴리에테르에스테르는 30 중량%의 단쇄 에스테르 단위를 함유할 수 있다.

코폴리에테르에스테르의 MVTR은 다양한 수단에 의해 조절될 수 있다. 코폴리에테르에스테르 층의 두께는 층이 보다 얇을수록 MVTR이 더 높다는 점에서 MVTR에 영향을 미친다. 코폴리에테르에스테르 중의 단쇄 에스테르 단위의 % 증가는 MVTR의 감소를 야기시키지만, 또한 중합체가 보다 결정질이란 사실 때문에 층의 인장 강도의 증가를 야기시킨다.

코폴리에테르에스테르 엘라스토머의 영률은 바람직하게는 ASTM 방법 D-412로 측정하였을 때 1000 내지 14,000 psi, 일반적으로 2000 내지 10,000 psi이다. 강성률은 코폴리에테르에스테르 엘라스토머의 장쇄 세그먼트에 대한 단쇄 세그먼트의 비 및 코폴리에테르에스테르의 제조를 위한 공단량체 선택에 의해 조절될 수 있다. 비교적 낮은 강성률을 갖는 코폴리에테르에스테르는 구조의 강성 및 드레이프성이 중요한 라미네이트 구조물에 일반적으로 보다 양호한 회복률 및 미관을 제공한다.

바람직하게는, 코폴리에테르에스테르 엘라스토머는 테레프탈산 및 이소프탈산의 에스테르 또는 에스테르들의 혼합물, 1,4-부탄디올 및 폴리(테트라메틸렌 에테르)글리콜 또는 에틸렌 옥시드 캡핑된 폴리프로필렌 옥시드 글리콜로부터 제조되거나, 또는 테레프탈산의 에스테르, 예를 들면 디메틸테레프탈레이트, 1,4-부탄디올 및 폴리(에틸렌 옥시드)글리콜로부터 제조된다. 보다 바람직하게는, 코폴리에테르에스테르 엘라스토머는 테레프탈산의 에스테르, 예를 들면 디메틸테레프탈레이트, 1,4-부탄디올 및 폴리(에틸렌 옥시드)글리콜로부터 제조된다.

디카르복실산 또는 그의 유도체 및 중합체 글리콜은 반응 혼합물 중에 존재할 때와 동일한 몰 비로 최종 생성물 내로 혼입된다. 실제로 혼입된 저분자량 디올의 양은 반응 혼합물 중에 존재하는 이산 및 중합체 글리콜의 몰 사이의 차이에 대응한다. 저분자량 디올의 혼합물이 사용될 때, 혼입된 각 디올의 양은 대체로 존재하는 디올의 양, 그들의 비점 및 상대 반응성의 함수이다. 혼입된 글리콜의 총량은 여전히 이산과 중합체 글리콜의 몰 사이의 차이이다. 본 명세서에서 설명된 코폴리에테르에스테르 엘라스토머는 편리하게는 종래의 에스테르 상호교환 반응에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 방향족 산의 에스테르, 예를 들면 테레프탈산의 디메틸 에스테르를 150 내지 160 °C에서 촉매 존재하에 폴리(알킬렌 옥시드) 글리콜 및 물 과량의 저분자량 디올, 1,4-부탄디올과 함께 가열시킨 후, 상호교환 반응에 의해 형성된 메탄올을 증류 제거하는 것을 포함한다. 가열은 메탄올 발생이 완료될 때까지 계속된다. 온도, 촉매 및 글리콜 과량에 따라, 이 중합반응은 수분 내지 수 시간 이내에 완료된다. 이 생성물은 저분자량의 프레폴리머 제조시에 생성되며, 이것은 하기되는 방법에 의해 고분자량의 코폴리에테르에스테르로 될 수 있다. 상기 프레폴리머는 또한 많은 별법의 에스테르화 또는 에스테르 상호교환 반응에 의해 제조될 수 있으며, 예를 들면 장쇄 글리콜은 랜덤화가 발생될 때까지 촉매 존재하에 고 또는 저 분자량 단쇄 에스테르 단일중합체 또는 공중합체와 반응할 수 있다. 단쇄 에스테르 단일중합체 또는 공중합체는 상기한 바와 같이 디메틸 에스테르 및 저분자량의 디올로부터, 또는 유리 산과 디올 아세테이트로부터 에스테르 상호교환에 의해 제조될 수 있다. 별법으로는, 단쇄 에스테르 공중합체는 적절한 산, 무수물 또는 산 염화물로부터 예를 들면 디올과 함께 직접 에스테르화시켜 또는 산과 환식 에테르 또는 카보네이트의 반응과 같은 다른 방법에 의해 제조될 수 있다. 분명하게 프레폴리머는 또한 장쇄 글리콜의 존재하에 이들 방법을 실시하여 제조할 수도 있다.

이어서 생성된 프레폴리머는 과량의 단쇄 디올의 종류에 의해 고분자량으로 된다. 이 과정은 "중축합반응"으로 알려져 있다. 분자량을 증가시키고 코폴리에테르에스테르 단위의 배열을 랜덤화시키기 위한 이 종류 동안에 추가의 에스테르 상호교환이 일어난다. 이 최종 종류 또는 중축합반응을 1,6-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페놀)프로피온아미도]-핵산 또는 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스[3,5-디삼차-부틸-4-히드록시벤질]벤젠과 같은 항산화제의 존재 하에 2 시간 미만 동안 240 내지 260 °C 및 1 mm 압력 미만에서 실시할 경우 일반적으로 최상의 결과가 얻어진다. 가장 실용적인 중합 기술은 중합 반응을 완료시키는 에스테르 상호교환에 의존한다. 비가역적인 열 분해가 가능한 고온에서의 과도한 보유 시간을 피하기 위하여, 에스테르 상호교환 반응에 대한 촉매를 사용하는 것이 유리하다. 폭넓은 다양한 종류의 촉매가 사용될 수 있지만, 유기 티타네이트, 예를 들면 단독으로 사용된 또는 아세트산 칼슘 또는 마그네슘과 함께 사용된 테트라부틸 티타네이트가 바람직하다. 복합 티타네이트, 예를 들면 알칼리 또는 알칼리 토 금속 알콕시드로부터 유도된 것 및 티타네이트 에스테르도 또한 매우 효과적이다. 무기 티타네이트, 예를 들면 티탄산란탄, 아세트산칼슘/삼산화안티몬 혼합물 및 알콕시화 마그네슘 및 리튬이 사용될 수 있는 대표적인 다른 촉매이다.

에스테르 상호교환 중합반응은 일반적으로 용매 첨가없이 용융물로 실시되지만, 저온에서 덩어리로부터 휘발성 성분들의 제거를 용이하게 하기 위하여 불활성 용매가 사용될 수 있다. 이 기술은 예를 들면 직접적인 에스테르화에 의한 프레폴리머 제조 동안 특히 가치있다. 그러나, 특정 저분자량 디올, 예를 들면 부탄디올이 공비 종류에 의해 중합반응 동안 편리하게 제거된다. 다른 특별한 중합반응 기술, 예를 들면 비스페놀과 비스아실할라이드 및 비스아실할라이드 캡핑된 선형 디올의 계면 중합반응이 특정 중합체의 제조에 유용할 수 있다. 코폴리에테르에스테르 중합체 제조의 임의의 단계에 배치식 및 연속식 방법이 모두 사용될 수 있다. 프레폴리머의 중축합은 또한 유리된 저분자량 디올을 제거하기 위하여 진공 중에서 또는 불활성 기체 스트림 중에서 미분 고상 프레폴리머를 가열시킴으로써 고체 상 중에서 달성될 수 있다. 이 방법은 프레폴리머의 연화점 이하의 온도에서 사용되어야 하기 때문에 분해를 감소시킨다는 이점을 갖는다. 중요한 단점은 주어진 정도의 중합에 이르는데 필요한 긴 시간이다.

비록 코폴리에테르에스테르가 많은 바람직한 특성들을 갖지만, 이들 조성물을 추가로 열 또는 광 유발 분해에 대하여 안정화시키는 것을 때때로 곤란하다. 이것은 코폴리에테르에스테르 조성물 중에 안정제들을 혼합시킴으로써 용이하게 달성된다. 만족스러운 안정제는 페놀, 특히 힌더드 페놀 및 그의 유도체, 아민 및 그의 유도체, 특히 아릴아민을 포함한다.

안정제로서 유용한 대표적인 페놀 유도체로는 4,4'-비스(2,6-디-삼차부틸페놀), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스[3,5-디-삼차-부틸-4-히드록시벤질]벤젠 및 1,6-비스[3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐]프로피온아미도]핵산을 들 수 있다. 힌더드 페놀과 보조안정제, 예를 들면 디아우릴티오디프로피오네이트 또는 포스파이트의 혼합물이 특히 유용하다. 광 안정성의 개선은 소량의 안료의 첨가 또는 광 안정제, 예를 들면 벤조트리아졸 자외선 흡광제의 혼입에 의해 발생된다. 일반적으로 코폴리에테르에스테르의 0.05 내지 1.0 중량%의 양의 힌더드 아민 광안정제, 예를 들면 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐) n-부틸-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)말로네이트의 첨가가 광분해에 대한 내성을 갖는 조성물을 제조하는데 특히 유용하다.

다양한 종류의 충전제를 일반적으로 코폴리에테르에스테르 및 충전제만의 전체 중량을 기준하여 약 1 내지 10 중량%의 양으로 코폴리에테르에스테르에 첨가할 수 있다. 충전제, 예를 들면 점토, 활석, 알루미늄, 카본 블랙 및 실리카가 사용될 수 있으며, 후자의 것이 바람직하고, 백색 및 밝은색 착색된 안료를 중합체에 첨가할 수 있다. 일반적으로, 이들 첨가제들은 다양한 연신율에서 강성률을 증가시키는 효과를 갖는다.

본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 라미네이트 구조물은 방수성이고 투습성이며, 코폴리에테르에스테르 함유층이 지지체에 강하게 밀착된다는 이점을 갖는다.

본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 라미네이트가 지금까지 설명한 바와 같이 폴리(에틸렌 비닐 아세테이트)를 포함하는 타이층 및 코폴리에테르에스테르 함유층을 포함하는 경우, 라미네이트 구조물은 차등적인 투습도를 나타낼 수 있다는, 즉 라미네이트 층들을 관통하는 한 방향에서의 MVTR이 반대방향의 MVTR보다 더 크다는 추가의 이점을 갖는다. 따라서, 타이층의 사용은 밀착성을 개선시킬 뿐만 아니라, 코폴리에테르에스테르 함유층과 함께 구조물이 차등적인 투습도를 나타낼 수 있게 한다.

차등적인 투습도를 나타내는 상기 라미네이트 구조물 중에서, 코폴리에테르에스테르 함유층 및 타이층으로부터 지지체로 향하는 방향의 MVTR[아래의 수학적 I 중에서 $MVTR_{CAS}$ 로 언급됨]이 지지체층으로부터 타이층 및 코폴리에테르에스테르 함유층으로 향하는 방향의 MVTR[아래의 수학적 I 중에서 $MVTR_{SAC}$ 로 언급됨]보다 더 크다. MVTR 비는 하기 수학적 식 I로 표현될 수 있다:

수학식 I

$$MVTR_{CAS} / MVTR_{SAC}$$

바람직한 실시태양에서, MVTR 비는 약 1.5 이상이고 바람직하게는 약 2 내지 약 10이다.

각 층의 MVTR은 층의 화학적 조성 및 층의 두께에 주로 의존하고, 이들 파라미터들은 조절되어 라미네이트를 필요한 특정 최종 용도에 적합하게 맞출 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서, 타이층의 MVTR은 ASTM E96-66(Procedure BW)에 따라 약 100 내지 약 2000, 바람직하게는 약 150 내지 약 1500 gm.mil/m²/24시이고, 코폴리에테르에스테르 함유층의 MVTR은 ASTM E96-66 (Procedure BW)에 따라 약 2500 이상, 바람직하게는 약 3500 이상, 보다 바람직하게는 약 3500 내지 약 20000 gm.mil/m²/24시이다.

증기 조절층으로서의 라미네이트 기능을 갖는 것이 바람직할 경우, 상기한 바와 같은 조절층을 지지체와 타이층 사이에 첨가한다. 대표적으로는, 조절층은 조절층을 함유하는 라미네이트 구조물의 MVTR이 조절층이 없는 라미네이트 구조물의 MVTR보다 5 내지 10, 바람직하게는 20배 더 작도록 하는 것이다.

투습도는 증기압(상대 습도)에 대해 선형으로 비례하지 않는다. 상대 습도가 증가될 때, 코폴리에테르에스테르 함유층은 팽윤을 유발하여 보다 투습성으로 만드는, 그의 조성에 의해 결정되는 양의 물을 흡수한다. 코폴리에테르에스테르의 수 팽윤성은 중합체 중의 장쇄 에스테르 단위의 중량%가 증가함에 따라 증가된다.

본 발명에 따르면, 비록 필름층이 매우 얇더라도 필름층과 지지체 사이에 양호한 결합 강도가 얻어진다. 본 발명의 바람직한 실시태양에서 필름층이 주로 코폴리에테르에스테르로 이루어지고 지지체가 주로 폴리올레핀 섬유로 이루어진 부직포인 경우, 본 발명의 라미네이트 재료는 1 N/m 이상의 결합 강도를 나타내는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 라미네이트 재료의 결합 강도는 2 N/m 이상이다. 본 발명의 더욱 더 바람직한 실시태양에 따라 필름층이 주로 50 μm 미만의 두께를 갖는 코폴리에테르에스테르로 이루어지고, 지지체가 주로 폴리올레핀 섬유로 이루어진 부직포일 경우, 필름과 지지체 사이의 결합 강도는 3 N/m 이상, 보다 바람직하게는 5 N/m 이상, 및 더욱 더 바람직하게는 8 N/m 이상, 가장 바람직하게는 10 N/m 이상이다.

본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 라미네이트 구조물은 많은 용도를 갖는다. 라미네이트는 방수 투습성 막, 특히 차등적인 투습도를 갖는 막으로서 특히 유용하다. 특히 중요한 것은 이들의 건축 산업에서의 용도, 예를 들면 지붕 또는 벽 라이너로서의 용도이다. 라미네이트는 또한 예를 들면 농업용 매트, 흡수 위생 용품, 의류 및 수술용 드레이프에 사용하기 위한 방수성 및 투습성 직물의 제조에 사용될 수 있다. 이러한 방수성 및 투습성 의류는 나일론 또는 폴리에스테르와 같은 지지체를 포함할 수 있다.

이제 도면으로 가서, 도 1을 보면, 타이층(2a), 열가소성 중합체 수지층(2b) 및 박리층(3)이 압출기(10)로부터 지지체(1) 상에 공압출된다. 코팅된 지지체는 닢 롤(11) 및 칠 롤(12) 사이에서 압착된다. 박리층(3)은 재활용 및 폐기를 위하여 별개의 롤러(나타나있지 않음) 상으로 박리제거되고, 완제품 라미네이트(4)는 추가의 롤러(나타나있지 않음) 상에 롤링된다.

도 2를 살펴보면, 라미네이트 구조물은 지지체(5), 타이층(6) 및 열가소성 중합체 수지 코팅(7)으로 이루어진다. 도 2에서 화살표(20)은 주 투습 방향을 말한다. 화살표(21)의 방향에서는 투습이 거의 또는 전혀 없다.

본 발명을 하기 실시예에 의해 추가로 설명한다. 실시예는 단지 예시용이고, 본 발명을 상기한 바와 같이 제한하고자 함이 아님을 알 수 있을 것이다. 본 발명의 영역에서 벗어나지 않고서도 세부사항들에 대한 변형이 이루어질 수 있다.

실시예

본 발명의 방법을 하기 실시예에서 예시한다. 본 발명에 따른 압출 코팅 방법에 가박성 박리층을 사용하여 일련의 라미네이트들을 제조하였다. 가박성 박리층을 사용하지 않은 일련의 비교예도 또한 제조하였다.

실시에에서, 지지체는 폴리프로필렌(PP) 부직포 또는 폴리에틸렌(PE) 부직포이었다. 실시예에 사용된 지지체는 폭이 55 cm이었다. PP 부직포 지지체는 85 g/m²의 기초 중량을 갖는 자반(Xavan)(등록상표) 5217-B 스펀본디드 폴리프로필렌 시트(이. 아이. 듀퐁 디 네모아스 앤드 캄파니로부터 입수할 수 있음)이었다. PE 부직포는 60 g/m²의 기초 중량을 갖는 타이벡(Tyvek)(등록상표) 1460B(이. 아이. 듀퐁 디 네모아스 앤드 캄파니로부터 입수할 수 있음)이었다. 몇몇 실시예에서는 엘박스(등록상표) 3175(에틸렌 약 72% 및 비닐 아세테이트 약 28%를 포함하는 공중합체, 이. 아이. 듀퐁 디 네모아스 앤드 캄파니로부터 입수할 수 있음)를 포함하는 타이층을 사용하였다. 가박성 박리층은 LDPE(스타밀란(등록상표) 8108, DSM으로부터 입수할 수 있음)이었다.

각 실시예에 사용된 코폴리에테르에스테르 함유층은 액티브 멤브레인(ACTIVE MEMBRANE) AM6000(등록상표)(이. 아이. 듀퐁 디 네모아스 앤드 캄파니)이었다. AM6000(등록상표)은 1,4-부틸렌 테레프탈레이트 45 중량% 및 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 코폴리에테르 테레프탈레이트 55 중량%를 함유하는 친수성 코폴리에테르에스테르이다. 코폴리에테르에스테르를 제조하는데 사용된 코폴리(알킬렌 옥시드)글리콜은 에틸렌 옥시드 64 중량%로 폴리(프로필렌 에테르)글리콜을 말단 캡핑시켜 얻었고, 약 2100의 분자량을 가졌다. 코폴리에테르에스테르는 33 중량%의 계산된 에틸렌 옥시드 함량을 가졌고, 단쇄 에스테르 단위 45 중량%를 함유하였다. 중합체는 200 °C의 용점을 가졌다. 사용 전에 제습 건조기 중에서 수지를 건조시켰다(80 °C에서 8 시간 또는 210 °C에서 2 시간).

비교예 1

AM6000(등록상표) 중합체의 코폴리에테르에스테르 필름을 도 1에 관하여 상기에서 설명한 바와 유사한 압출 적층 장치를 사용하여 상기한 PP 부직포 지지체 상에 압출 코팅시켰다. 압출 코팅 전에 지지체를 2 kW에서 코로나 처리하였다. 코폴리에테르에스테르 수지를 펠릿 형태로, BAC 3층 용융물 혼합 블록에 연결된 2.5 인치(64 mm) 직경의 40 HP 스크류 압출기에 공급하였다. 이 비교예에서는, 용융 블록(melt bloc)에 공급된 유일한 중합체 용융물이 코폴리에테르에스테르이었다. 코폴리에테르에스테르 중합체를 250 °C의 용융물 온도에서 용융 블록에 공급하였다. 용융물을 0.7 mm의 다이 갭을 갖는 705 mm 길이의 다이를 통해 용융 필름으로 압출시켰다. 용융 필름을 접착제를 도포하지 않고서 PP 부직포 지지체 상에 코팅시켰다. PP 부직포 지지체를 다이의 개구부 아래로 150 mm의 간격을 두었다. PP 지지체 및 용융 필름층을 칠 롤과 닙 롤 사이에서 즉시 압착시켰다. 칠 롤은 750 mm 직경의 크롬 도금된, 수 냉각된(T_{min}=8 °C) 롤이고, 닙 롤은 80 쇼어(Shore) A 경도를 갖는 실리콘 고무 표면이 있는 롤이었다. 닙 압력을 27 kg/직선 cm로 유지시켰다. 부직포를 100 m/분의 선속으로 닙에 공급하였다. 필름을 회전하는 칠 롤 상에서 냉각시킨 후, 라미네이트를 트랜스퍼 롤에 의해 칠 롤로부터 제거시키고, 이로부터 라미네이트는 인취(take-up) 롤로 공급되었다. 25 μm 두께의 필름층을 갖는 지지체를 얻었다. 표 1에 요약한 바와 같이, 지지체와 필름층 사이의 결합 강도는 무시할 수 있는 것이었다.

비교예 2

중합체 용융물 공급 속도를 증가시켜 40 μm 두께의 코폴리에테르에스테르 필름층을 얻는 것을 제외하고는 비교예 1의 방법에 따라 상기한 PP 부직포 지지체 상에 AM6000(등록상표) 중합체의 코폴리에테르에스테르 필름을 압출 코팅시켰다. 아래의 표 1에 요약한 바와 같이, 지지체와 필름층 사이의 결합 강도는 무시할 수 있는 것이었다.

실시에 1(본 발명에 따르지 않음)

AM6000(등록상표) 중합체의 코폴리에테르에스테르 필름을 하기하는 단계들을 추가하여, 비교예 1의 방법에 따라 상기한 PP 부직포 지지체 상에 압출 코팅시켰다. 저밀도 폴리에틸렌(DSM으로부터의 스타밀란(등록상표) 8108 LDPE)을 역시 BAC 3층 용융물 혼합 블록에 연결된 3.5 인치(90 mm) 직경의 150 HP 스크류 압출기로부터 압출시켰다. LDPE 중합체를 250 °C의 용융물 온도에서 용융 블록에 공급하였다. A층으로서 코폴리에테르에스테르 및 B층으로서 LDPE를 갖는 이성분 용융 필름을 다이를 통해 압출시켰다. 용융 필름을, 필름의 코폴리에테르에스테르 면이 PP 지지체를 향하도록 하여 비교예 1에서 설명된 바와 같이 코로나 처리된 PP 지지체와 접촉하도록 하였다. 칠 롤로부터 제거된 라미네이트는 25 μm 두께의 코폴리에테르에스테르 필름층 및 2 μm 두께의 LDPE 필름층을 가졌다. LDPE 필름층을 코폴리에테르에스테르층으로부터 박리시켜 PP 지지체/코폴리에테르에스테르 필름 라미네이트가 남도록 하였다. 표 1에 요약한 바와 같이, 지지체와 필름층 사이의 결합 강도는 0.19 N/m이었다.

실시에 2

LDPE 중합체에 대한 용융물 공급 속도를 증가시켜 20 μm 두께의 LDPE 필름층을 얻는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따라 상기한 PP 부직포 지지체 상에 AM6000(등록상표) 중합체의 코폴리에테르에스테르 필름을 압출 코팅시켰다. 표 1에 요약한 바와 같이, 이러한 변화로 지지체와 필름층 사이의 결합 강도가 10.4 N/m로 증가되었다.

비교예 3

AM6000(등록상표) 중합체의 코폴리에테르에스테르 필름을 하기하는 단계들을 추가하여, 비교예 1의 방법에 따라 상기한 PP 부직포 지지체 상에 압출 코팅시켰다. EVA 타이층(엘박스(등록상표) 3175, 이. 아이. 듀퐁 디 네모아스 앤드 캄파니 제품)을 역시 BAC 3층 용융물 혼합 블록에 연결된 2.5 인치(64 mm) 직경의 40 HP 스크류 압출기로부터 압출시켰다. EVA 중합체를 240 $^{\circ}\text{C}$ 의 용융물 온도에서 용융 블록에 공급하였다. A층으로서 코폴리에테르에스테르 및 C층으로서 LDPE를 갖는 이성분 용융 필름을 다이로 통해 압출시켰다. 용융 필름을, 필름의 EVA 면이 PP 지지체를 향하도록 하여 비교예 1에서 설명된 바와 같이 코로나 처리된 PP 지지체와 접촉하도록 하였다. 칠 롤로부터 제거된 라미네이트는 25 μm 두께의 코폴리에테르에스테르 필름층 및 코폴리에테르에스테르층과 PP 지지체 사이의 3 μm 두께의 EVA 필름 타이층을 가졌다. 표 1에 요약한 바와 같이, 지지체와 필름층 사이의 결합 강도는 2.3 N/m이었다.

실시예 3(본 발명에 따르지 않음)

AM6000(등록상표) 중합체의 코폴리에테르에스테르 필름을 하기하는 단계들을 추가하여, 비교예 3의 방법에 따라 상기한 PP 부직포 지지체 상에 압출 코팅시켰다. 저밀도 폴리에틸렌(DSM으로부터의 스타밀란(등록상표) 8108 LDPE)을 역시 BAC 3층 용융물 혼합 블록에 연결된 3.5 인치(90 mm) 직경의 150 HP 스크류 압출기로부터 압출시켰다. LDPE 중합체를 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 용융물 온도에서 용융 블록에 공급하였다. 한 면 상의 LDPE 층 B와 반대쪽 면 상의 EVA 층 C 사이에 샌드위치된 코폴리에테르에스테르 층 A를 갖는 삼성분 용융 필름을 다이로 통해 압출시켰다. 용융 필름을, 필름의 EVA 면이 PP 지지체를 향하도록 하여 비교예 1에서 설명된 바와 같이 코로나 처리된 PP 지지체와 접촉하도록 하였다. 칠 롤로부터 제거된 라미네이트는 PP 지지체와 25 μm 두께의 코폴리에테르에스테르 필름층 사이에 밀착된 3 μm 두께의 필름 EVA 층을 가졌다. 2 μm 두께의 LDPE 필름층이 코폴리에테르에스테르층의 반대쪽 면에 밀착되었다. LDPE 필름층을 코폴리에테르에스테르층으로부터 박리시켜 PP 지지체/EVA 필름/코폴리에테르에스테르 필름 라미네이트가 남도록 하였다. 표 1에 요약한 바와 같이, 지지체와 필름층 사이의 결합 강도는 3.6 N/m이었다.

실시예 4

LDPE 중합체에 대한 용융물 공급 속도를 증가시켜 20 μm 두께의 LDPE 필름층을 얻는 것을 제외하고는 실시예 3의 방법에 따라 상기한 코로나 처리된 PP 부직포 지지체 상에 AM6000(등록상표) 중합체의 코폴리에테르에스테르 필름을 압출 코팅시켰다. 표 1에 요약한 바와 같이, 이러한 변화로 지지체와 필름층 사이의 결합 강도는 지지체로부터 필름이 이층되기 전에 중합체 필름이 떨어지는 정도였다. ASTM D1004에 따라 측정된 중합체 필름의 인열 강도는 100 N/m를 초과하였다.

가박성 박리층을 제거한 실시예 4의 라미네이트의 MVTR비를 다음과 같이 측정하였다. 표준 시험 NF G52[32 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 "업컵("up cup") 방법]를 사용하여, 지지체가 습기를 향하고 있는 경우의 MVTR은 1076 $\text{gm}/\text{m}^2/24\text{시}$ 로 측정되었고, 코폴리에테르에스테르 함유층이 습기를 향하고 있는 경우의 MVTR은 2328 $\text{gm}/\text{m}^2/24\text{시}$ 로 측정되었다. 따라서 MVTR비는 2.16이다.

비교예 4

PP 부직포 지지체 대신에 코로나 처리된 폴리에틸렌 부직포 지지체(이. 아이. 듀퐁 디 네모아스 앤드 캄파니 제품인 타이백(등록상표) 1460B)를 사용한 것을 제외하고는 비교예 1의 방법에 따라 부직포 지지체 상에 AM6000(등록상표) 중합체의 코폴리에테르에스테르 필름을 압출 코팅시켰다. 표 1에 요약한 바와 같이, 지지체와 필름층 사이의 결합 강도는 무시할 수 있는 것이었다.

실시예 5

PP 부직포 지지체 대신에 코로나 처리된 폴리에틸렌 부직포 지지체(이.아이. 듀폰 디 네모아스 앤드 캄파니 제품인 타이백(등록상표) 1460B)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따라 부직포 지지체 상에 AM6000(등록상표) 중합체의 코폴리에테르에스테르 필름을 압출 코팅시켰다. 표 1에 요약한 바와 같이, 지지체와 필름층 사이의 결합 강도는 2.2 N/m이었다.

실시예 6

하기하는 변화를 제외하고는 비교예 4의 방법에 따라 부직포 지지체 상에 AM6000(등록상표) 중합체의 코폴리에테르에스테르 필름을 압출 코팅시켰다. PP 부직포 지지체 대신에 코로나 처리된 폴리에틸렌 부직포 지지체(이.아이. 듀폰 디 네모아스 앤드 캄파니 제품인 타이백(등록상표) 1460B)를 사용하였다. 또한, 엘박스(등록상표) 타이층의 두께를 실시예 4의 3 μm 두께 필름층 대신에 4 μm 두께 필름층으로서 압출시켰다. 표 1에 요약한 바와 같이, 이러한 변화로 지지체와 필름층 사이의 결합 강도는 지지체로부터 필름이 이층되기 전에 타이백(등록상표) 지지체가 이층되는 정도였다.

결합 강도를 표준 시험 ISO 2411에 따라 상기 실시예에서 설명된 각 라미네이트들에 대하여 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	지지체	타이층(두께)	중합체 수지(두께)	박리층(두께)	결합 강도(N/m)
비교예 1	PP	-	AM6000(25 μm)	-	< 0.02
비교예 2	PP	-	AM6000(40 μm)	-	< 0.02
실시예 1*	PP	-	AM6000(25 μm)	LDPE(2 μm)	0.19
실시예 2	PP	-	AM6000(25 μm)	LDPE(20 μm)	10.4
비교예 3	PP	엘박스(3 μm)	AM6000(25 μm)	-	2.3
실시예 3*	PP	엘박스(3 μm)	AM6000(25 μm)	LDPE(2 μm)	3.6
실시예 4	PP	엘박스(3 μm)	AM6000(25 μm)	LDPE(20 μm)	a
비교예 4	PE	-	AM6000(25 μm)	-	< 0.02
실시예 5	PE	-	AM6000(25 μm)	LDPE(20 μm)	2.2
실시예 6	PE	엘박스(4 μm)	AM6000(25 μm)	LDPE(20 μm)	b

a: 중합체 코팅 파괴됨(결합 강도 > 중합체 코팅 강도)
 b: 지지체 파괴됨(결합 강도 > 지지체 강도)
 *: 본 발명에 따르지 않음

표 1에 제공된 시험 데이터는 본 발명의 방법이, 중합체 코팅의 두께가 매우 작더라도 지지체와 중합체 코팅 사이에 양호한 밀착성을 갖는 라미네이트를 제공할 수 있음을 보여준다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 3층 라미네이트 구조물의 공압출 제조 방법을 보여주는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 3층 라미네이트 구조물의 단면도이다.

정의

본 명세서에서 사용된 용어 "중합체"는 일반적으로 단일중합체, 공중합체(예를 들면 블록, 그래프트, 랜덤 및 교호 공중합체와 같은), 삼원공중합체 등 및 이들의 블렌드 및 변형물을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 또한, 달리 구체적으로 제한하지 않는 한, 용어 "중합체"는 물질의 모든 가능한 기하학적 배위를 포함한다. 이들 배위로는 이소택틱, 신디오택틱 및 랜덤 대칭을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다.

본 명세서에서 사용된 용어 "폴리올레핀"은 탄소와 수소로만 이루어진 임의의 일련의 대체적으로 포화된 중합체 탄화수소를 의미하기 위한 것이다. 대표적인 폴리올레핀으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐 및, 단량체 에틸렌, 프로필렌 및 메틸펜텐의 다양한 혼합물을 들 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다.

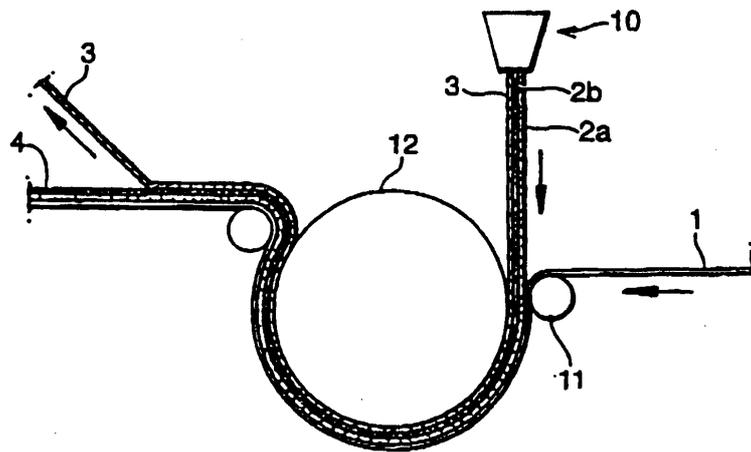
본 명세서에서 사용된 용어 "폴리에틸렌"은 에틸렌의 단일중합체뿐 아니라 반복 단위의 85% 이상이 에틸렌 단위인 공중합체를 포함하기 위한 것이다.

본 명세서에서 사용된 용어 "폴리프로필렌"은 프로필렌의 단일중합체뿐 아니라 반복 단위의 85% 이상이 프로필렌 단위인 공중합체를 포함하기 위한 것이다.

본 명세서에서 사용된 용어 "부직포, 시트 또는 웹"은 메리야스 생지에서와 같이 식별가능한 패턴없이 무작위적인 방식으로 놓여 평면 재료를 형성하는 개별적인 섬유 또는 실의 구조물을 의미한다.

도면

도면1



도면2

