



**요약**

본 발명은 공유 결합 및 오일 희석제의 고정화를 제공하는 열적 유도 상 전이에 의해, 열가소성 중합체와 조합된 가교가능한 오일로부터 형성되는 미세다공성 재료에 관한 것이다. 이러한 재료는 그래픽 영상화 기관 및 발수성 기저귀 및 의류에서 유용하다.

**색인어**

미세다공성 재료

**명세서**

**기술분야**

본 발명은, 필름내의 열가소성 중합체로부터 상 분리되는 가교가능한 오일로부터 형성된 미세다공성 재료 (예를들어, 필름 또는 막)에 관한 것이다.

**배경기술**

미세다공성 필름, 시트 또는 막은 유체가 이들을 통해 유동될 수 있도록 하는 구조를 갖고 있다. 효과적인 공극 크기는 유동 분자의 평균 자유 경로의 수 배 이상, 다시말해서 수 마이크로미터로 부터 아래로 약 100 Å 이하이다. 이러한 시트는, 표면과 내부 구조가 가시광을 산란시키기 때문에, 본래 투명한 재료로 부터 제조될 지라도 일반적으로 불투명하다.

미세다공성 막 또는 필름은 다양한 종류의 적용에서, 예컨대 고형물의 여과, 콜로이드성 물질의 한외여과, 전기화학 셀에서의 확산 장벽 또는 분리기, 합성 피혁의 제조, 및 직물 라미네이트의 제조에서 사용되어 왔다. 후자의 용도는, 구두, 비옷, 외투, 텐트와 같은 캠핑 용구 등과 같은 제품을 제조할 경우, 수증기는 투과시키지만 액체 물을 통과시키지 않는 막을 필요로 한다. 게다가, 미세다공성 막 또는 필름은 공기, 미생물 시료, 정맥내 유체, 백신 등의 분석을 위해서 뿐만 아니라 항생물질, 맥주, 오일, 세균 배양액의 여과를 위해 이용된다. 미세다공성 막 또는 필름은 또한 외과 드레싱, 붕대의 제조 및 기타 유체-투과성 의약적 응용에서 이용된다.

미세다공성 막 또는 필름은 특정한 용도를 가진 라미네이트를 형성하기 위하여 다른 제품에 적층될 수도 있다. 이러한 라미네이트는 특히 유용한 의류 재료를 제공하기 위하여 미세다공성 층 및 외피층을 포함할 수도 있다. 또한, 미세다공성 필름 또는 막은, 이러한 제품을 증기 투과성 상처 드레싱 또는 헤어 셋팅 테이프로서 제공하기 위하여, 테이프 이면으로서 사용될 수도 있다.

당 기술분야에는 미세다공성 재료를 제조하기 위한 다양한 방법들이 많이 있다. 발견된 한가지 유용한 기술은 열적 유도 상 전이 (TIPT)이다. TIPT 방법은 승온에서 희석제에 가용성이고 비교적 낮은 온도에서는 희석제에 불용성인 중합체를 사용하는 것을 기본으로 한다. "상 전이"는 고체-액체 상 분리, 액체-액체 상 분리 또는 액체에서 겔로의 상 전이와 관련될 수 있다. 이러한 기술은, 열가소성 중합체와 희석제가 미국 특허 제4,247,498호 및 제 4,867,881호에 기재된 것과 같은 액체-액체 상 분리에 의해 분리되는 미세다공성 재료의 제조에서 사용되어왔다. 고체-액체 상 분리는 미국 특허 제 4,539,256호에서 열가소성 중합체가 냉각시에 결정화되는 것으로 기재되어 있다. 또한, 미세다공성 재료에 기핵제를 혼입하여 이용하는 것은, 미국 특허 제4,726,989호에서 고체-액체 상 분리 방법의 개선법으로 기재되어 있다.

**발명의 개시**

본 발명은, 희석제가 가교가능한 오일을 함유하는 TIPT 방법에 의해 제조된 신규의 미세다공성 재료를 제공한다. 이러한 새로운 기술은, 오일이 삼출되지 않는 미세다공성 필름을 제조하기 위한 경제적인 방법을 제공한다. 가교가능한 오일은 TIPT 중합체의 다공성 기질내에서 가교되어 공유 결합을 제공하고, 이에 의해 오일 희석제를 고정화시킨다. 미세다공성은, 가교되지 않는 오일의 일부를 세척해냄으로써, 또는 필름을 연신시킴으로써, 또는 이러한 기술의 조합에 의해 달성된다. 이러한 유형의 재료들은 접착제와 같은 이후의 코팅물을 오손시킬 가능성이 낮으며, 단지 연신에 의해 다공성을 달성할 경우, 미세다공성 필름으로부터 대부분 또는 모든 희석제를 세척해 내는 방법에 비하여 일반적으로 비용이 적게 든다.

오손의 부재는, 코팅물 또는 접착제가 미세다공성 필름에 적용되는 그래픽 영상화 기관 및/또는 발수성 기저귀 및 의류에서 중요한 것이며, (감압 접착제의 경우에) 접착성을 실질적으로 소실시키지 않으면서 박리후에 재접착시킬 수 있는 것으로 기대된다.

따라서, 첫번째 측면의 본 발명은 중합체 성분 및 3 중량% 이상의 가교 오일 성분을 함유하는 미세다공성 재료이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은

(a) 약 10 (바람직하게는 20) 내지 97 중량부의 중합체 성분, 및

(b) 하나 이상의 가교가능한 오일을 포함하고, 가교 전에 중합체 성분의 용점, 전체 용액의 액체-액체 상 분리 온도 또는 전체 용액의 겔 형성 온도보다 높은 온도에서 중합체 성분과 혼합될 수 있는, 약 3 내지 90 (바람직하게는 80) 중량부의 오일 성분을 포함하는 미세다공성 재료이다. 중량부는 중합체 및 오일의 전체가 100 중량부임을 기준으로 한다.

본 발명의 두번째 측면은

(a) 전체 용융물 또는 용액 함량을 기준으로 하여, 약 20 내지 80 중량부의 중합체 성분 및, 하나 이상의 가교가능한 오일을 포함하고 중합체 성분의 용점 또는 전체 용액의 액체-액체 상 분리 온도보다 높은 온도에서 중합체 성분과 혼합될 수 있는 약 20 내지 80 중량부의 오일 성분을 포함하는 용액을 형성하기 위해 용융-배합시키고,

(b) 용융-배합된 용액의 성형 제품을 형성하고,

(c) (i) 중합체 도메인의 망상조직을 형성하기 위한 중합체 성분의 결정화 침전 또는 (ii) 중합체-희박 상의 셀을 형성하기 위한 액체-액체 상 분리를 통하여 상기 오일 성분과 상기 중합체 성분간에 상 전이가 일어나는 온도로 상기 성형품을 냉각시키고,

(d) 인접한 결정화된 중합체 도메인 또는 중합체 희박 셀들을 서로 분리시키기 위해 한 방향 이상으로 상기 제품을 연신시킴으로써 다공성을 발생시켜, 상호연결된 미소공극의 망상 조직을 제공하고,

(e) 가교가능한 오일을 가교시키는 단계를 포함하는 미세다공성 제품의 제조 방법이다.

본 발명의 세번째 측면은

(a) 약 2 (바람직하게는 20) 내지 97 중량부의 중합체 성분;

(b) 하나 이상의 가교가능한 오일을 포함하고, 가교 전에 중합체 성분의 용점, 전체 용액의 액체-액체 상 분리 온도 또는 전체 용액의 겔 형성 온도보다 높은 온도에서 중합체 성분과 혼합될 수 있는, 약 3 내지 98 (바람직하게는 80) 중량부의 오일 성분; 및

(c) 전체 가교가능한 오일의 중량을 기준으로 하여 약 0.001 내지 2.0%의 가교 촉진제를 포함하는 미세다공성 재료이다.

본 발명의 네번째 측면은

(a) 약 2 (바람직하게는 20) 내지 80 중량부의 중합체 성분 및, 하나 이상의 가교가능한 오일을 포함하고 중합체 성분의 용점, 전체 용액의 액체-액체 상 분리 온도 또는 전체 용액의 겔 형성 온도보다 높은 온도에서 중합체 성분과 혼합될 수 있는 약 20 내지 98 (바람직하게는 80) 중량부의 오일 성분을 포함하는 용액을 형성하기 위해 용융-배합시키고;

(b) 용융-배합된 용액의 성형 제품을 형성하고;

(c) (i) 중합체 도메인의 망상조직을 형성하기 위한 중합체 성분의 결정화 침전, (ii) 중합체-희박 상의 셀을 형성하기 위한 액체-액체 상 분리 또는 (iii) 겔화를 통하여 상기 오일 성분과 상기 중합체 성분간에 상 전이가 일어나는 온도이하로 상기 성형품을 냉각시키고;

(d) 오일 성분의 전체 중량을 기준으로 하여 약 3 중량% (바람직하게는 25 중량%) 이상이지만 약 75 중량%보다 많지 않도록 가교가능한 오일 성분을 가교시키고,

(e) (i) 비가교된 오일을 제거하거나, (ii) 상기 제품을 한 방향 이상에서 억제하면서 비가교된 오일을 제거하거나, 또는 (iii) 비가교된 오일을 제거하고 상기 제품을 한 방향 이상으로 배향시킴으로써 다공성을 발생시키는 단계를 포함하는 미세다공성 제품의 제조 방법이다.

본 발명의 다섯번째 측면은 상기 기재된 바와 같은 미세다공성 재료의 한 층 이상을 함유하는 다층 미세다공성 필름이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 미세다공성 재료는 중합체 성분 및 3 중량% 이상의 가교된 오일을 포함한다.

본 명세서에서 사용된 용어 "중합체 성분"은, 통상의 용융-가공 조건하에서 용융-가공될 수 있거나 또는 가소제 첨가에 의해 용융-가공될 수 있는 종래의 중합체만을 일컫는 것이다.

본 명세서에서 사용된, 중합체 성분에 대한 용어 "결정성"은, 적어도 부분적으로 결정성이고, 바람직하게는 시차 주사 열량법 (DSC)에 의해 측정시 20 중량% 초과와 결정화도를 가진 중합체를 포함한다. 용융-가공된 중합체에서의 결정성 중합체 구조는 당업자에게 공지되어 있다.

본 명세서에서 사용된 용어 "고밀도 폴리에틸렌"이란 80~90%의 결정화도 및 0.94~0.96 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 가진 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)으로서 당 기술분야에 공지된 부류내의 폴리에틸렌을 일컫는다.

본 명세서에서 사용된 용어 "용점"이란 중합체 성분이 단독으로 또는 오일과의 배합물로 용융되는 온도 또는 그 이상을 말한다.

본 명세서에서 사용된 용어 "결정화 온도"란 중합체 성분이 단독으로 또는 오일과의 배합물로 결정화되는 온도 또는 그 미만을 말한다.

본 명세서에서 사용된 용어 "액체-액체 상 분리 온도"란 상용가능한 중합체 및 희석제 혼합물의 용액, 다시말해서 균질한 중합체 희석제 용액이 비-평형상태 상 분리 (문헌에서 바이노달 또는 스피노달 분해로서 기재되어 있음)에 의해 상 분리되는 온도 또는 그 미만을 말한다.

본 명세서에서 사용된 용어 "겔"이란, 희석제 상의 존재하에서 3-차원 중합체 망상조직을 형성하기에 충분한 농도 (예를 들어, 1~50 또는 더욱 구체적으로 2~20 중량% 중합체)로 고 분자량 중합체 및 액체 희석제로 이루어진 고 점성 혼합물을 말한다. 중합체 망상조직은 화학적 또는 물리적 가교에 의해 형성되는 것으로 추측된다. 겔화 과정은 가역적 (다시말해서, 온도가 증가함에 따라 겔은 액체 용액으로 복귀될 수 있다)이다. 겔을 형성하는 경향은 중합체 분자량의 기능이다. 희석제와 혼합된 초 고분자량 폴리에틸렌은 냉각시에 겔을 형성하는 것으로 공지되어 있다.

본 명세서에서 사용된 용어 "겔 전이 온도"란 점도에서의 갑작스런 큰 증가가 일어나는 온도 지점 또는 그 미만을 말한다.

본 명세서에서 사용된 용어 "오일 성분"이란 TIPT에서의 희석제 성분을 말하며, 50 중량% 이상의 가교가능한 희석제 및 50 중량% 이하의 가교불가능한 희석제를 포함한다.

본 명세서에서 사용된 용어 "상용가능한 혼합물"이란, 두번째 성분의 연속 기질내에서 하나의 성분 (1 μm 미만의 입자 크기)의 세밀한 분산물 또는 양쪽 성분들의 세밀한 상호-침투 망상조직을 말하며, "상용가능한"이란 이러한 분산물 또는 상호침투 망상조직을 서로 형성할 수 있는 2 이상의 중합체를 말한다. 상용성은 상용가능한 혼합물의 한 성분 이상이 다른 성분들과 적어도 부분적으로 혼화되는 것을 필요로 한다.

본 명세서에서 사용된 용어 "오일-인 (oil-in)"은, 오일 성분이 제거되지 않은, TIPT 에 의해 형성된 미세다공성 필름을 일컫는다.

본 명세서에서 사용된 용어 "오일-아웃 (oil-out)"은, 오일 성분이 반드시 제거된, TIPT에 의해 형성된 미세다공성 필름을 일컫는다.

본 발명에서 유용한 중합체는 올레핀, 축합 및 산화 중합체를 포함한다. 예를들면, 중합체 및/또는 공중합체는 에틸렌 비닐 알콜 중합체, 폴리메틸펜텐, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리비닐리덴 플루오라이드 등을 포함할 수도 있다. 바람직한 중합체는 예를들면 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌 및 초 고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 및 폴리부틸렌과 같은 올레핀류이다. 이들은 예를들면 미국 특허 제4,247,498호, 제4,539,256호, 제4,726,989호, 제4,867,881호 및 제4,849,311호에 기재되어 있다. 특히 유용한 것은 폴리프로필렌 및 고밀도 폴리에틸렌이다. 중합체의 혼합물은, 이들이 가열시에 희석제와 혼합될 수 있고 냉각시에 상용가능한 혼합물을 형성하는 한, 또한 사용될 수 있다.

중합체의 혼합성 및 상용성은 열역학 및 반응 속도를 모두 고려하여 결정된다. 비-극성 중합체에 대한 일반적인 혼합성 예측변수는 용해성 매개변수 또는 플로리-허긴스 (Flory-Huggins) 상호작용 매개변수에서의 차이이다. 폴리올레핀과 같은 비-특이적 상호작용을 가진 중합체에 있어서, 플로리-허긴스 상호작용 매개변수는, 용해성 매개변수 차이의 제곱을 인자 ( $V/RT$ ) {여기에서,  $V$ 는 반복 단위의 비결정성 상의 몰 부피이고,  $V=M/\rho$ (분자량/밀도),  $R$ 은 기체 상수이고,  $T$ 는 절대 온도이다}로 곱함으로써 계산될 수 있다. 그 결과, 2개의 비-극성 중합체 간의 플로리-허긴스 상호작용 매개변수는 항상 양의 값이다. 열역학적 고려사항은, 용융물내의 2개의 중합체의 완전한 혼합성을 위하여, 플로리-허긴스 상호작용 매개변수가 매우 작아야 (예를들어, 실온에서 100,000 중량-평균 분자량 성분에서 출발하여 혼합성 배합물을 생성하기 위해서는 0.002 미만)함을 필요로 한다. 조성물의 전체 범위에 걸쳐 혼합성의 열역학적 조건을 충족시키기 위하여, 충분히 낮은 상호작용 매개변수를 가진 중합체 배합물을 찾아내는 것은 곤란하다. 그러나, 산업적 경험상, 충분히 낮은 플로리-허긴스 상호작용 매개변수를 가진 일부 배합물들은, 열역학적 고려사항을 기준으로 했을 때 여전히 혼합될 수 없긴 하지만, 상용가능한 배합물을 형성하는 것으로 제안된다.

혼화성과는 달리, 용융 가공 조건, 혼합 정도 및 확산 속도가 상용성 정도를 또한 결정할 수 있기 때문에, 상용성은 실제 열역학적 매개변수의 측면에서 정의하기가 어렵다.

상용가능한 폴리올레핀 배합물의 일부 예는, 저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 프로필렌 디엔 삼원공중합체; 저밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체; 폴리프로필렌 및 에틸렌 프로필렌 고무; 폴리프로필렌 및 에틸렌  $\alpha$ -올레핀 공중합체; 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌이다.

용점 이상에서 배합물내의 모든 중합체와 혼합가능한 통상의 희석제 또는 오일 성분의 존재하에서는, 혼합성에 대한 열역학적 요건이 완화된다. 2원 계에서 혼합성에 대한 임계값보다 훨씬 큰 플로리-허긴스 상호작용 매개변수를 가진 2개의 중합체는, 적어도 조성물의 범위에 걸쳐, 통상의 용매와 함께 3원 계를 구성하는 용융물에 여전히 혼합될 수 있다.

상용성은 유용한 중합체 농도의 범위에 영향을 미친다. 중합체들이 비상용성이라면, 조성물의 범위는 꽤 좁을 수 있고 매우 낮은 중합체 농도로 제한되며, 본 발명의 제품을 제조함에 있어서 최소의 실제 유용성을 갖는다. 그러나, 중합체들이 상용성이라면, 통상의 용매가 그들의 혼합성을 훨씬 높은 중합체 농도의 조성물 범위이하로 증진시킬 수 있고, 따라서 본 발명의 제품을 제조하기 위해 압출과 같은 통상의 가공 기술을 사용할 수 있도록 한다. 이러한 조건하에서, 용융물내의 모든 성분들은 혼합가능하고, 상 분리 온도 미만으로 냉각시에 결정화 침전 또는 액체-액체 메카니즘에 의해 상-분리된다. 냉각 속도는 꽤 빠르며 (바람직하게는 용융-배합된 용액이 30 초 이하에 상 경계 아래로 냉각되도록 충분하게), 상-분리된 미소도메인의 크기를 최소화하는 공정 조건에 의해 조절되며, 현미경 수준 상의 균일성을 제공한다.

상용성은 또한 필름 균일성에 영향을 미친다. 본 발명의 방법에 의해 상용가능한 배합물로부터 제조된 캐스트 필름은 투명하며, 이는 현미경 수준 상의 균일성을 입증하는 것이다. 이러한 균일성은 성공적인 후-가공을 위해 매우 중요한 것이며: 비상용성 중합체로부터 제조된 더욱 낮은 정도의 균일성을 가진 필름은 다공성을 생성하기 위해 연신시켰을때 연신 동안에 쉽게 파괴된다. 필름 균일성은 또한, 단회로가 세퍼레이터를 가로질러 전개될 때 국소적인 과열을 막기 위하여 현미경 수준에서의 신뢰할 수 있는 중단 성능이 요망되는, 열적 중단 축전기 세퍼레이터와 같은 일부 용도에서 중요하다.

미세다공성 재료 또는 다층 계내의 한층 이상의 다공질 층은, 중합체 성분, 즉 상기 기재된 중합체 또는 중합체 혼합물을 용융-배합하여 용액을 형성하고, 사용되는 상 분리 메카니즘에 의존하여, 혼합물을 가교가능한 오일을 함유하는 오일 성분과 함께 중합체의 용점 이상 또는 액체-액체 상 분리 온도 이상의 온도에서 가열함으로써 제조될 수도 있다.

본 발명의 가교가능한 오일은 본 발명의 오일 성분의 일부 또는 전부를 형성한다. 이러한 가교가능한 오일은 승온에서 중합체 성분 (중합체 또는 중합체 혼합물)과 용액을 형성할 수 있고, 또한 중합체 성분 또는 성분들이 냉각시에 상 분리될 수 있도록 하는 것들이다. 이러한 가교가능한 오일은 불포화 오일 계의 합성 또는 천연 건조 오일일 수 있다. 천연 건조 오일은 종자 또는 나무로부터 추출된 것이며, 예를들어 아마인 유, 대두유, 톨유, 동유, 오이티카유 (oitica oil), 옥수수유, 잇꽃

유, 해바라기유, 포도씨유, 대마유, 페릴라유 (perilla oil), 양귀비씨유, 고무씨유 및 호두유이다. 합성 건조 오일은, 다염기산, 예를들어 프탈산으로 개질될 수 있는 폴리에스테르와 같은 합성 수지, 다시말해서 산화 알키드라고 일컬어지는 것과 함께 천연 건조 유 및/또는 그들의 지방산 (예를들어, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌 산)을 포함할 수 있는 개질된 건조 오일을 포함한다.

아마인유 (비-공액 트리엔)는 대두유 (비-공액 디엔)에 비해 더욱 쉽게 건조되고, 동유 (공액)는 아마인유 (비-공액 트리엔)에 비해 더욱 쉽게 건조된다. 바람직한 가교가능한 오일은 천연 오일, 예컨대 아마인유, 해바라기유 및 잇꽃유이다. 가장 바람직한 가교가능한 오일은 아마인유이다.

본 발명의 오일 성분은, 가교될 수 없는 오일을 전체 오일 함량을 기준으로하여 50 중량% 이하로 더욱 포함할 수도 있다. 유용한 가교불가능한 오일은 승온에서 중합체 성분과 함께 용액을 형성하고 냉각시에 상 분리되는 것이다. 가교불가능한 오일은 파라핀 (알칸) 및 방향족 산, 알칸, 방향족 및 시클릭 알콜, 알데히드, 1차 및 2차 아민, 방향족 및 에톡시화 아민, 디아민, 아마이드, 에스테르 및 디에스테르, 에테르, 케톤 및 각종 탄화수소 및 헤테로고리를 포함한 다양한 종류의 유기 화합물을 포함한다. 특히 유용한 가교불가능한 오일은 예를들어 디옥틸-, 디에틸- 및 디부틸- 과 같은 프탈레이트; 광유; 미네랄 스피리트; 트리에틸렌글리콜; 메틸노닐케톤; 데칸산 및 올레산, 및 데실알콜이다.

본 발명에서의 미세다공성 재료는 가교시키거나 또는 중합을 촉진하는 촉진제를 더욱 함유할 수도 있다. 가교 촉진제는 하기 더욱 기재된 바와 같이 산화적으로 일어나는 가교 과정을 증진시키기 위해 사용된다. 사용시에 촉진제의 양은 전형적으로, 사용되는 가교 촉진제에 의존하여, 전체 가교가능한 오일 중량의 약 0.001 내지 약 2 중량%이다. 이러한 가교 촉진제는 예를들어 코발트, 망간, 세륨, 바나듐 또는 철과 같은 금속 건조제이다. 중합가능한 건조제는 예를들어 납, 지르코늄, 희토류금속, 알루미늄 또는 비스무트이다. 예를들어 칼슘, 칼륨, 리튬 또는 아연과 같은 보조 개질제가 또한 사용될 수도 있다. 바람직한 가교 촉진제는 금속 건조제이고; 코발트가 특히 바람직하다.

상기 금속들은 전형적으로 화합물에서 발견될 수도 있거나 또는 하기 4개의 통상적으로 허용가능한 유형: 지방산, 나프텐산, 옥탄산 및 네오데칸산의 카르복실산과 착물을 형성할 수도 있다. 또한, 금속 건조제와 착물을 형성하고 경화 시간을 촉진시키기 위하여, 예를들어 디푸리드(Dry RX) 또는 디방향족 아민과 같은 제 2의 촉진제를 첨가할 수도 있다.

가교의 증진을 제공하기위해 사용되는 다른 가교 촉진제들은 예를들어 자유 라디칼 개시제, 예컨대 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 유기 퍼옥시드 등이다. 가교가능한 오일의 가교를 증진시키기 위해 자외선(UV) 조사를 사용할 때, 자유 라디칼 광개시제인 벤질 디메틸케탈과 같은 광개시제 또는 트리아릴 술포늄 핵사플루오로안티모네이트와 같은 이온성 광개시제가 사용될 수도 있다. 가교가능한 오일의 가교를 촉진하기 위하여, 열, 감마 조사 및 전자 비임 조사를 또한 사용할 수도 있다.

가교 촉진제, 촉매 또는 개시제를 함유하는 미세다공성 재료의 연신은 용융-배합 조성물을 제조한 후에 단 시간 (1 시간 미만)에 수행하는 것이 바람직하다. 그렇지 않으면, 오일이 가교될 수도 있으며, 이로인해 연신 후에도 재료가 비다공질로 된다. 연신은 % 신도로서 종-웹 방향 및 횡-웹 방향에서 50% ~ 600%의 범위일 수 있다.

가교가능한 또는 가교된 오일, 특히 아마인유를 함유하는 미세다공성 필름은 황색 색조를 띠고 약간 불쾌한 냄새를 갖는 경향이 있다. 따라서, 이러한 특성을 변경시키기 위해, 착색제 및/또는 냄새물질을 사용할 수도 있다. 백색 미세다공성 필름을 수득하기 위해 특히 유용한 착색제는  $TiO_2$ 이다. 더욱 유쾌한 냄새를 가진 미세다공성 필름을 수득하기 위해 특히 유용한 냄새물질은 페퍼민트 오일, 레몬 오일, 오렌지 오일 및 스피어민트 오일이다. 첨가제의 양은 본 발명의 미세다공성 재료의 형성을 방해하지 않는 양으로 제한된다.

미세다공성 재료는 또한, 상기 기재된 첨가제에 추가로, 통상의 충전제 또는 다른 첨가제 물질들을 본 발명의 미세다공성 재료의 형성을 방해하지 않고 첨가제가 원치않게 배어나오지 않도록 하는 제한된 양으로 함유할 수도 있다. 이러한 첨가제들은 대전방지 물질, 가소제, 불화화합물, UV 흡수제, 기핵제, 흡습 금속 염 알콕시드 등을 포함할 수도 있다. 전체 첨가제 함량의 양은 전형적으로 중합체 혼합물의 10 중량% 미만, 바람직하게는 6 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 2 중량% 미만이다.

용융물 용액은 중합체 성분 및 오일 성분을 압출기에 의해 제공되는 것과 같은 교반하에 혼합하고, 혼합물의 온도가 (1) 중합체 성분의 용점, (2) 혼합물의 액체-액체 상 분리 온도 또는 (3) 혼합물의 겔 전이 온도 보다 높은 온도가 될 때까지 가열

함으로써 제조된다. 이 시점에서, 혼합물은 용융물 용액 또는 단일상이 된다. 중합체 성분이 통상 용융-가공될 수 있을 때, 용융물 용액중의 중합체 성분 대 오일 성분의 중량비는 20:80 내지 80:20의 범위일 수 있다. 중합체 성분은 용융-가공될 수 있도록 가소되는 것이 필요하고, 가소제가 오일 성분일 때, 비율은 1:98 이하의 범위일 수 있다.

일단 용융물 용액이 제조되면, 공지된 방법, 예를들어 압출기를 사용하여 성형품을 형성한다. 압출기에 공급되는 조성물은 압출을 방해할 수도 있는 유기 용매들을 거의 함유하지 않는 것이 바람직하다. 너무 많은 용매들은 압출물을 불량한 품질로 만들거나 파손시키는 원인이 될 수 있다.

성형품의 냉각은 압출기에서, 압출기 방출 다이에서 또는 그 근처에서 일어나거나 또는 바람직하게는 성형된 재료를 캐스팅 휠 상으로 주형시킴으로써 일어난다. 냉각은 오일 성분과 중합체 성분 간에 상 전이를 일으키는 원인이 된다. 이는 중합체 도메인의 망상조직을 형성하기 위한 중합체 성분의 결정화 침전에 의해, 중합체-희박 상의 셀을 형성하기 위한 액체-액체 상 분리에 의해, 또는 겔화에 의해 일어날 수 있다.

성형된 재료 (예를들어 오일-인 캐스트 필름)는 이 단계에서 비다공질이며, 연신, 세척 또는 이들의 조합에 의해 미세다공성이 된다. 연신은 인접한 결정화된 중합체 도메인 또는 중합체-희박 셀들을 서로로부터 분리시키기 위해 한 방향 이상으로 수행하며, 상호연결된 미소공극의 망상조직을 제공한다. 연신은 길이 배향기 및/또는 텐터를 사용하여 필름을 인발시킴으로써 (다시말해서 종-웹 방향, 횡-웹 방향 또는 이들 모두로 배향시킴으로써) 수행되며, 오일이 가교되기 전 또는 후에 수행된다. 필름을 하나 이상의 방향으로 인발시킬 때, 연신 정도는 각각의 방향에서 동일하거나 상이할 수도 있다. 바람직하게는, 가교가능한 오일의 상당한 가교에 앞서서 필름을 연신시킨다. 성형된 겔에서의 다공성을 달성하기 위해서는, 용매를 사용한 부분적인 세척 (예를들어 오일 성분을 전체의 90 중량% 이하로 감소시킴)이 연신에 수반되어야 한다.

TIPT 공정 동안에 희석제로서 사용되는 가교가능한 오일은 그들의 알릴 수소 (탄소-탄소 이중결합에 인접한 R-H)를 산소와 반응시킴으로써 공기에 의해 가교될 수 있다. 산화적 건조 반응은 전형적으로 알릴 (R'), 히드록시 (ROO') 및 히드록실 (HO') 자유 라디칼을 발생시키며, 이들은 알킬 (R-H)기와 더욱 반응될 수 있고, 오일 자체 및/또는 열가소성 중합체 수지와 함께 분자간 공유 결합 (예를들어, 알킬 (R-R), 에테르 (ROR) 및/또는 퍼옥시드 (ROOR))의 형태로 중결/이량화된다. 동일한 계에서, 분자내 말단-캡핑이 일어날 수도 있다 (예를들어, 카르보닐 (R=O), 히드록실 (ROH) 및/또는 히드록시퍼옥시드 (ROOH)기가 형성될 수도 있으며, 이들은 분자들을 함께 연결시키지는 않지만, 계의 표면 화학이 더욱 친수성으로 되도록 변경시킨다).

산소의 부재하에서, 자유 라디칼 또는 이온은 개시제 또는 조사 원천 (예를들어, 전자 비임)에 의해 발생할 수 있다. 이러한 반응성 종들은 전형적으로 분자간 및 분자내 (R-R) 알킬 결합을 모두 선호한다.

산화적 가교는 금속 촉매의 존재에 의해 또는 열 또는 복사 에너지로의 노출에 의해 촉진된다. 일반적으로, 건조 오일로부터 산소 흡수를 위한 활성화 에너지는 대략 10 kcal/몰이다. 금속 건조제/촉매 (예를들어, 코발트 염)의 존재하에서, 이러한 에너지는 종종 10 또는 약 1 kcal/몰의 인자에 의해 감소된다. 이러한 경우에, 금속은 일련의 산화환원 반응을 겪으며, Co(II)와 Co(III)사이에서 변동이 일어나고, 상기 기재된 중간체 및 가교 생성물에 추가로 히드록실 음이온 (HO<sup>-</sup>) 및 수소 양이온 (H<sup>+</sup>)을 형성한다. 또한, 빛은 삼중항 산소를 단일항 산소로 전환시키고 단지 단일항 산소만이 불포화된 건조 오일과 반응하기 때문에, 빛이 건조 시간을 감소시키는 경향이 있다. 가교 정도는 본 발명의 미세다공성 필름의 표면 특성에 영향을 미친다. 가교가능한 오일의 가교는 또한 자유 라디칼을 발생시키는 복사 에너지 원, 예를들어 UV, 전자 비임 (e-비임) 및/또는 감마 조사에 의해 개시될 수도 있다. 자유 라디칼 전자가 발생하는 한, 산화적 가교가 달성될 수 있다.

대부분의 미세다공성 TIPT 필름 공정에서, Co(II), Mn(II), Ce(III), V(III) 및 Fe(II)와 같은 산화 촉매가 부재하면, 냉각 단계후에도 오일이 여전히 이동상태인 오일-인 TIPT 필름이 얻어지게 된다. 그러나, 시간이 경과함에 따라 (예를들어, 1 일 내지 1 주일), 가교가 발생하여 가교가능한 오일이 점점 고정상태로 될 수 있다. 작은 정도의 산화적 흡수 및 가교 (예를들어, 3%)가 필름의 표면 특성을 변경시킬 수 있으며, 그것을 더욱 친수성으로 만들고, 일부 경우에는 높은 표면 에너지로 인하여 2차적인 결합 (예를들어, 수소 결합)을 통해 적층되기에 더욱 적절해진다. 더욱 큰 정도의 가교, 예를들어 50% 초과 의 가교 정도는, 가교된 오일 희석제가 고정되기 때문에, 접착제를 오손시킬 가능성이 낮은 미세다공성 필름을 제공한다.

또한, Ca(II), K(I), Li(I) 및 Zn(II) 금속 건조제와 같은 보조 촉매 또는 개질제는 상기 기재된 것들과 조합하여 또는 조합되지 않고 사용될 수 있다. 중합 건조제가 또한 사용될 수도 있으며, 이들은 실제로 가교 반응에서 소모되고, 가교된 오일내에서 영구적인 금속 산화물 다리가 된다. Pb(II), Zr(IV), 희토류 RE(III), Al(III) 및 Bi(III)와 같은 건조제들은 오일의 내부

벌크를 경화시키는 경향이 있고, 스루-드라이(Through-Dry) 제로 일컬어진다. 이러한 금속 건조제중의 어느 하나 또는 이들의 조합을 사용하여 건조 오일 회석제를 경화 또는 가교시킬 수 있는 반면, 얻어진 가교된 TIPT 필름은 그들의 비-가교된 대응쌍에 비해 뚜렷한 장점을 제공한다.

오일-아웃 TIPT 필름과는 반대로, 가교된 오일-인 TIPT 필름은, 오일이 용매 증류 및 증기 회수 시스템과 함께 복잡한 용매 세척 속도에 의한 제거 단계를 필요로 하지 않기 때문에, 제조 비용이 훨씬 덜 비싸다. 가교된 오일-인 TIPT 필름은 일반적으로, 가교된 오일이 일단 고정화되면 미세다공성 필름이 접착제, 인쇄 잉크 등을 오손시킬 가능성을 낮추기 때문에, 비가교된 오일-인 TIPT 필름에 비해 양호하게 실행한다. 즉, 진보성있는 필름은 오일-인 및 오일-아웃 TIPT 필름 사이에서 비용-성능 간 격차를 적어도 부분적으로 매운다.

미세다공성은 또한 오일 제거 단계를 통해 가교된 회석제를 제거함으로써 달성될 수도 있다. 이는 원하는 정도의 가교가 일어난 후에 연신 또는 비연신된 필름을 사용하여 수행될 수 있다. 연신에 의해 미세다공성이 달성되지 않는다면, 필름이 세척 단계 동안에 제거될 수 있는 일부 오일을 함유해야만 다공성이 얻어진다. 오일 제거는 세척, 추출 또는 기타 공지된 방법에 의해 수행될 수도 있다. 그러나, 연신과 조합되지 않고 오직 오일 제거에 의해서만 다공성이 달성된다면, 실질적으로 모든 오일이 제거되는 것을 방지하기 위해 오일의 가교가 어느 정도 (바람직하게는 3% 이상) 먼저 일어나야 하고, 상 전이는 일반적으로 겔화가 아닌 상 분리에 의한 것이다. 전이가 겔화에 의한다면, 일반적으로 필름을 억제하면서 오일 제거를 수행한다.

본 발명의 다층 미세다공성 재료 또는 필름은 한 층 이상의 추가의 다공성 층과 함께 상-기재된 미세다공성 재료의 한 층 이상을 함유한다. 예를들면, 3-층 시스템에서, 상-기재된 다공성 층은 샌드위치구조의 중심 층인 것, 다시말해서 추가의 다공성 층들 사이에 있는 것이 바람직하다.

다층 필름은, 공압출에 이어서 냉각시켜 상 전이를 일으킨 다음, 배향시키고 다층 필름의 한 층 이상에서 오일 성분을 상당히 가교시켜 다공성 필름 구조를 형성함으로써 형성될 수도 있다. 온도 및 기타 가공 조건은 사용되는 재료의 종류 및 각각의 층으로부터 원하는 특성에 의존되며, 당 업자에 의해 쉽게 결정되거나 공지되어 있다. 대안적으로, 미세다공성 필름은, 한 층 이상에서 촉매 (촉진제)를 사용하고, 촉매를 함유하는 층에서 일부 가교가 일어난 후에 모든 층에서 비가교된 오일을 세척해냄으로써 제조될 수도 있다. 공압출은 피드블록 또는 압출기 방출에서 다중-다면체 다이를 사용할 수도 있다. 냉각은 바람직하게는 다층 필름을 캐스팅 휠 또는 드럼상으로 주형함으로써 수행된다. 또한, 다층 필름은 적층 수단에 의해 형성될 수 있다.

일단 비가교된 오일이 제거되면, 얻어진 미세다공성 재료에 각종 충전제를 침윤시켜 여러가지 특이한 기능을 제공할 수도 있으며, 이에 의해 독특한 제품이 제공된다. 예를들면, 침윤 물질 또는 충전제가 액체, 용매 용액, 용매 분산액 또는 고체일 수도 있다. 이러한 충전제는 여러가지 공지된 방법에 의해 침윤될 수도 있으며, 그 결과 미세다공성 시트의 다공성 구조내에 이러한 충전제들이 침착된다. 일부 침윤 물질들은 미세다공성 시트내에 물리적으로 위치된다. 일부 경우에, 침윤 물질로서 2 이상의 반응성 성분들을 사용하면 미세다공성 시트 구조내에서 반응이 일어날 수 있다. 침윤 물질의 예는 대전방지제, 계면활성제, 냄새물질 및 활성탄과 같은 고흡입상 물질, 중합체 코팅 및 안료를 포함한다. 충전제에 대한 담체로서 사용되는 화합물 또는 상용가능한 액체를 제거하지 않고도, 대전방지제 또는 계면활성제와 같은 특정한 물질들을 침윤시킬 수도 있다.

본 발명의 미세다공성 제품 또는 다층 필름은 미세다공성 구조가 이용될 수도 있는 어떠한 다양한 상황에서도 사용될 수 있다. 예를들면, 본 발명의 가교가능한 오일 기술은 미세다공성 오일-인 고밀도 폴리에틸렌 필름의 제조를 가능케하고, 또한 과도한 오일의 추출시에 기존의 오일-아웃 기술을 보충한다. 고밀도 폴리에틸렌 필름은 낮은 사용 온도를 갖긴 하지만, 이들은 양호한 촉감 유연성 및 인열 저항 특성을 갖기 때문에 폴리프로필렌 필름에 비해 종종 바람직하다. 오일-아웃 필름과는 반대로, 가교가능한 오일-인 미세다공성 폴리에틸렌 필름은, 용매 또는 용매 회수 공정을 필요로 하지 않기 때문에, 통상의 필름 제조 장치에서 가공하기에 경제적이다. 상-기재된 바와 같은 열적 상 분리 과정을 개시시키기 위하여, 발포 필름 다이 또는 캐스트 필름 다이 및 캐스팅 휠을 가진 압출기가 사용될 수 있다. 이러한 얻어진 필름들을 단일축 또는 이중 축 방식으로 세척 및/또는 연신 배향시켜 미세다공성 필름을 수득할 수 있다. 이러한 미세다공성 필름은, 25 내지 500 초/50 cc 범위의 공기-유동/거어리(Gurley) 값 및 5,000 내지 6,000 g/m<sup>2</sup>/일 범위의 수증기 투과율 (MVTR's)에 의해 증명된 바와 같이, 다공성이고 또한 통기가 가능하다. 따라서, 필름은 많은 통기가 가능한 의류 및 차단 필름 적용을 위해 적절하다. 또한, 가교된 오일-인 폴리에틸렌 필름은 일부 의약 용도에서 중요한 감마 복사선 살균에 의한 분해를 견딜 수 있다.

또한, 충분한 산화적 가교시에, 본 발명의 미세다공성 오일-인 폴리에틸렌 필름은 친수성이 부여되거나 또는 물로 습윤될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이는 물을 가하여 공극을 채우고 원래 불투명한 필름이 반투명으로 되는 것에 의해 필름에서 육

안으로 관찰될 수 있다. 이러한 습윤 현상의 원인이 되는 산화적 부산물, 예컨대 약 3400 cm<sup>-1</sup>에서 시그날을 발생시키는 히드록실 작용기의 형성을 분광학적으로 검출하기 위하여, 포우리에 변환 적외 분광계 (Fourier Transform Infrared Spectrometer)를 사용할 수 있다. 따라서, 이러한 필름을 각종 수-관련 적용분야, 예를들어 물 여과 및 정제 시스템, 수계 그래픽 영상 및/또는 인쇄 제품, 접착제 및/또는 코팅의 프라이머 등에서 사용할 수 있다.

본 발명의 필름은, 이들을 물, 산, 염기, 오일, 알칸, 알콜 및 기타 많은 공업 용매에 대해 반발성으로 만드는 방식으로 제조될 수 있다. 오일에 배합된 플루오로탄소 첨가제의 첨가가 이러한 특성을 부여하는 것으로 보인다; 그러나, 유사한 반발성 특징을 부여하기 위하여, 다른 낮은 표면 에너지 물질을 또한 가교 오일상에 그래프트 및/또는 코팅시킬 수 있다. 오일이 가교되기 때문에, 코팅내로 오일이 이동함으로써 인하여 오일이 제거되거나 삼출될 가능성은 낮다. 오일-아웃 필름의 경우에서와 같이, 가교된 오일-인 미세다공성 필름에 적용된 용매계 잉크는 유출, 삼출 및/또는 오염되는 경향을 거의 또는 전혀 나타내지 않는다. 따라서, 가교가능한 오일-인 필름은 또한 용매계 그래픽/영상화 적용을 위해 적절하다.

하기 비-제한적 실시예에서, 모든 부 및 퍼센트는 다른 지시가 없는 한 중량 기준이다. 본 발명의 재료 및 비교 재료를 평가함에 있어서, 하기 시험 방법들이 사용된다.

## 실시예

### 시험 방법

#### 거어리(Gurley) 공기 유동

이 값은 ASTM D-726 방법 B에 따라 필름을 통해 50 cc의 공기가 통과하는데 필요한 시간 (초)의 측정치이다. 시험 개시로부터 100 초후에 거어리 타이머가 움직이지 않는다면 10,000 초/50 cc 보다 큰 값이 부여된다.

#### 차동 주사 열량법 (DSC)에 의한 상 분리 메카니즘

가교가능한 오일을 함유하는 미세다공성 필름을, 이 필름의 용점을 결정하기 위하여, 10°C/분으로 시행되는 퍼어킨 엘머 (Perkin Elmer) DSC 7에 위치시킨다. 일반적으로, 필름 막이 고체-액체 결정화 상 분리 메카니즘으로부터 형성된다면, 오일의 농도가 증가함에 따라 용점이 저하된다. 필름 막이 액체-액체 상 분리에 의해 형성된다면, 용점은 일반적으로 오일 농도와는 무관하다.

#### 주사 전자 현미경법에 의한 상 분리 메카니즘

미세다공성 필름 시료를 이소프로필 알콜로 20분간 세척하고, 주사 전자 현미경 (SEM) 챔버에 위치시키기 전에 대류 후드 내에서 30 분 이상동안 통풍 건조시켜 시료로부터 비가교된 오일을 제거하고, SEM 상을 소정의 배율로 확대하였다. 만족스런 선명도를 얻고, 진공하에 비가교된 오일의 증기화로부터 SEM 챔버 오염을 막기 위해서는, 오일 제거가 필수적이다. 고체-액체 결정화 상 분리 막과 관련된 형태는, 피브릴에 의해 연결된 구형 구상체 또는 구립으로 보이며, SEM은 그 구조를 S/L로 명명함을 나타낸다. 액체-액체 열적 상 분리 막과 관련된 형태는 겔 매트릭스 구조를 갖고, SEM은 그 구조를 L/L로 명명함을 나타낸다.

### 실시예 1 내지 4

오일의 보유, 다시말해서 가교가능한 오일 성분의 가교 정도에 대한 촉매 및 열 처리의 효과를 예증하기 위하여 여러가지 미세다공성 필름을 제조하였다.

실시예 1에서, 0.65 dg/분의 용융 유동 지수 (ASTM D1238, 조건 I), 48%의 결정화도 및 165°C의 용점 (DSC 에 의해 측정됨)을 가진 중합체 성분 (셸 케미칼 컴퍼니 (Shell Chemical Co.)로부터 DS 5D45의 상표명으로 구입가능한, 결정화가능한 폴리프로필렌)을, 25 mm 이중 나사 압출기의 호퍼내에 공급하였다. 25 mm<sup>2</sup>/s(25 센티스톡스)(35°C에서의 ASTM D445)의 점도를 가진 가교가능한 오일 성분 (카르길(Cargill)로부터 상표명 아마인유 슈프림 LSO(Linseed Oil Supreme LSO)로 구입가능한 아마인유)을, 65 중량%의 중합체 및 35 중량%의 가교가능한 오일의 조성물을 제공하기 위한 속도로, 사출 포트를 통해 압출기내에 도입하였다. 청색 착색제 (프탈로시아닌 블루)를 착색제 및 폴리프로필렌의 총량을 기준으로 하여 약 3.85 중량%의 농도로 포함시켰다. 청색은 외과 가운을 위해 전형적으로 사용되는 색이다. 전체 공급 속도는 3.2 kg/hr이었다. 중합체를 압출기에서 271°C로 가열하여 용융시키고, 오일과 혼합한 후에, 온도를 압출 동안에 232°C에서 유

지시했다. 용융물을 30.5 cm 폭의 코트 행거 슬릿 다이를 통해 압출시키고, 54°C로 유지되고 캐스트 필름과의 약 10% 접촉면을 제공하는 패턴화된 표면 (작은 피라미드-형태의 돌출부를 다수 포함함)을 가진 캐스팅 휠 상으로 75 μm-두께 투명 필름으로서 주형하였다. 캐스트 필름의 시료 A, B, C 및 D를 99°C에서 2×2 배 (즉, 기계 방향 및 횡 방향에서 모두 2의 인자로) 연신시키고, 5, 15, 30 및 60 분동안 버트렐(VERTREL)<sup>TM</sup> 423 (듀폰 (DuPont)으로부터 구입가능한 히드로클로로플루오로카본-1,2,3)에서 각각 세척하고, 주변 온도에서 15 분동안 건조시켰다. 초기의 투명 필름은 배향시에 불투명으로 되었다.

오일 성분을 압출기내에 첨가하기 전에, 100 중량부의 오일 성분당 0.02 중량부의 가교 촉진제 (OMG/무니 케미칼스 (Mooney Chemicals)로부터 구입가능한 코발트 코드 #72로 불리우는 코발트-기계의 촉진제)를 오일 성분과 예비혼합하는 것 이외에는, 실시예 1에서와 필수적으로 동일한 방식으로 실시예 2의 미세다공성 필름을 제조하였다. 15 분 동안 세척하기 전에, 시료를 배향 또는 캐스트 필름으로서 상이한 열 처리에 노출시켰다. 시료 A는 배향된 필름으로서 100°C의 오븐에 60 분동안 놓아두었다. 시료 B는 열처리하지 않았다. 시료 C는 캐스트 웹으로서 시료 A에서와 동일하게 열 처리하였다.

실시예 3 및 4는, 촉매 수준이 각각 0.06 부 및 0.10 부이고, 세척전에 가교를 촉진하기 위하여 시료를 100°C의 오븐에서 1 시간동안 캐스트 필름으로서 가열하는 것 이외에는, 실시예 2에서와 동일하게 수행하였다.

실시예 1 내지 4를, 세척 전과 세척 후에 중량에 대해 측정하였으며, % 변화를 계산하였다. 값을 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실시예	시작 (g)	끝 (g)	변화(%)
1A	0.2180	0.1570	28.0
1B	0.2331	0.1553	33.4
1C	0.1951	0.1296	33.6
1D	0.2635	0.1753	33.5
2A	0.3680	0.3516	4.5
2B	0.4097	0.3252	20.6
2C	1.1527	1.1106	3.7
3	1.2168	1.1992	1.4
4	1.2140	1.2042	0.8

상기 표에 나타낸 바와 같이, 촉매가 존재할 때 상당한 양의 가교가능한 오일이 가교되지만, 이후의 열 처리를 또한 사용하면 훨씬 큰 퍼센트의 가교가능한 오일이 가교된다.

**실시예 5**

사용되는 촉매량이 0.07 부이고, 시료를 배향 전에 상이한 시간 길이동안 경화시키는 것 이외에는, 실시예 2에서와 유사한 방식으로 미세다공성 필름을 제조하였다. 3 시간 후에 시료 A를 연신시켰으며, 불투명한 백색이 되었다 (다시말해서 미세다공성이 되었다). 시료 B를 48 시간후에 연신시켰으며 이는 투명상태를 유지하였다 (다시말해서, 단지 배향에 의해서는 미세다공성으로 되지 않았다).

**실시예 6 내지 11**

중합체 성분 대 가교가능한 오일 성분의 다양한 비율을 사용하여 미세다공성 필름을 제조하였다.

캐스팅 휠 온도를 54°C에서 65°C로 바꾸고; 중합체 성분 대 가교가능한 오일 성분의 중량비를 각각 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70 및 20:80으로 하고; 기핵제 (사우스 캐롤라이나주 인만의 밀리켄 케미칼 컴퍼니 (Milliken Chemical Co.)로부터 Millad 3905로 구입가능한 디벤질리딘 소르비톨)를 각각 실시예 6 내지 11에 대해 0.07, 0.13, 0.19, 0.25, 0.30 및

0.30의 양으로 첨가하는 것 이외에는, 실시예 1에서와 유사한 방식으로 실시예 6 내지 11을 수행하였다. 조성물의 용점을 DSC에 의해 측정하고 조성물에서 사용된 중합체의 용점과 비교하였다. 또한, 각각의 실시예를 세척하고, 형태학에 대해 SEM으로 검사하였다. 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

**[표 2]**

실시예	용점 (°C)	형태
폴리프로필렌	166	-
6	162	S/L
7	162	S/L
8	160	S/L
9	157	S/L
10	157	S/L
11	158	S/L

상기 표에서 알 수 있듯이, 용점 대 오일 농도와 SEM은 모두, 메카니즘이 고체-액체 결정화 상 분리의 하나임을 시사한다.

**실시예 12 내지 13**

기핵제 첨가제를 사용하지 않고, 실시예 13에서 캐스팅 휠 온도를 90°C로 상승시키는 것 이외에는, 실시예 9에서와 유사한 방식으로 미세다공성 필름 12 및 13을 제조하였다. 실시예 9, 12 및 13에 대한 데이터를 하기 표 3에 나타낸다:

**[표 3]**

실시예	기핵제	캐스팅 휠 온도 (°C)	거어리 (초/50 cc)
9	Millad 3905	65	2800
12	없음	65	4000
13	없음	90	2500

이 데이터로부터, 다공성을 획득하기 위해서는 기핵제가 요구되지 않으며, 캐스팅 휠 온도가 증가하면 다공성이 향상된다고 말할 수 있다. 기핵제를 제거하는 것은, 세척 또는 추출 단계에서 슬러지 (부분적으로 기핵제, 중합체 및 오일 겔로 이루어짐)를 생성하는 경향이 낮다는 장점을 갖는다. 기핵제를 사용하지 않고도 폴리프로필렌 미세다공성 막이 성공적으로 제조될 수 있다는 것은 다소 놀라운 것이다.

**실시예 14 내지 17 및 비교예 1**

공지된 방법들에서 쉽게 사용되지 않는 일부 중합체 성분들로부터 진보성있는 미세다공성 필름을 제조할 수 있다.

중합체 성분이 고밀도 폴리에틸렌 (FINA로부터 구입가능한 용점 131°C의 HDPE 1285)이고, 중합체 성분 대 가교가능한 오일 성분의 중량비가 40:60인 것 이외에는, 실시예 1에서와 유사한 방식으로 실시예 14를 수행하였다. 캐스트 필름은 배향전에 투명하였다.

오일 성분을 압출기내에 첨가하기 전에, 가교 촉진제 (오하이오주 클레브랜드의 OMG 무니 케미칼스 인코포레이티드로부터의 코발트 코드 #72)를 각각 오일 성분 100 부당 0.15 부 및 0.075 부의 양으로 오일 성분과 예비혼합하는 것 이외에는, 실시예 14에서와 필수적으로 동일한 방식으로 실시예 15 및 16의 미세다공성 필름을 제조하였다. 캐스트 필름은 배향전에 투명하였다.

오일 성분을 압출기내에 첨가하기 전에, 저 에너지 중합체 첨가제인 플루오로카본 옥사졸리디논 (미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니 (Minnesota Mining and Manufacturing Company)로부터 분말로서 구입가능함)을 오일 성분 100 부당 1.5 부의 양으로 오일 성분과 예비혼합하는 것 이외에는, 실시예 16에서와 유사한 방식으로 실시예 17을 수행하였다.

가교불가능한 오일 (아모코 케미칼 컴퍼니 (Amoco Chemical Co.)로부터 구입가능한 미네랄 오일 슈퍼라 화이트 (Mineral Oil Superla White) #31)을 사용하는 것 이외에는, 실시예 14에서와 같이 비교예 1을 수행하였다. 배향전에 캐스트 필름은 투명하였다.

배향 후에 필름의 육안적 외관을 관찰하고, 거어리(Gurley) 공기 유동 측정을 취하였다. 결과를 하기 표 4에 기록한다.

**[표 4]**

실시예	외관	거어리 (초/50 cc)
14	불투명	222
15	불투명	170
16	불투명	257
17	불투명	223
비교예 1	투명	>10,000

본 발명의 모든 실시예들은 가스 투과가능한 반면; 비교예는 그렇지 못하였다. 실시예 17은 또한 높은 유체 저항 반발성을 나타내었다.

**실시예 18 및 비교예 1**

실시예 18에서, 실시예 15에서와 같이 제조되었지만 다양한 필름 두께를 가진 미세다공성 필름들을 이후에 열 노출시키고, 이소프로필 알콜로 30분동안 세척하여 비가교된 오일을 제거하고, 동일하게 세척한 비교예 1과 비교하였다.

배향 후에, 그러나 후 열 처리 전 및 세척 후에 중량을 측정하고, 중량에서의 변화를 기록하였다. 또한, 필름의 필름 두께, 거어리(Gurley) 공기 유동 및 기포점 공극 크기를 측정하였다. 결과를 표 5에 기록한다.

**[표 5]**

실시예	가열 처리 (°C, 분)	두께 (µm)	중량 변화 (%)	거어리 (초/50 cc)	기포점 (µm)
18A	없음	43	31	125	0.8
18B	100, 60	38	22	175	0.7
18C	110, 60	41	20	121	0.7
18D	120, 60	25	16	1739	0.4
비교예 1	없음	64	60	34	0.6

상기 표에서 볼 수 있듯이, 가열 처리의 온도가 중합체 성분의 용점에 근접할 때, 실시예 18D에 대한 거어리 값에서의 증가에 의해 나타난 바와 같이 미세다공성 셀이 부분적으로 붕괴되는 경향이 있다. 기포점은 필름을 통과하는 가장 큰 공기 기포의 크기 (직경)의 측정치이다 (공기 50 cc에서 ASTM 시험 번호 F316-86을 사용). 기포 점이 더욱 큰 것은 공극 크기가 더욱 큰 것을 나타낸다.

**실시예 19 내지 24**

미세다공성 필름의 색 및 냄새는 추가의 첨가제에 의해 영향을 받을 수 있다.

필름 두께가 약 150 μm이고 필름이 2×2로 배향되는 것 이외에는 실시예 14에서와 같이 실시예 19를 수행하였다.

오일 성분을 압출기내에 첨가하기 전에 오일 성분 100 부당 냄새물질 2 부의 양으로 상이한 냄새물질들을 오일 성분내에 예비혼합하는 것 이외에는, 실시예 19에서와 유사한 방식으로 실시예 20 내지 23을 수행하였다. 실시예 20 내지 23에서, 냄새물질은 각각 페퍼민트 오일 (페퍼민트 65400으로서 구입가능), 레몬 오일 (레몬 830172로서 구입가능), 오렌지오일 (오렌지 830174로서 구입가능), 및 스피어민트 오일 (스피어민트 75520으로서 구입가능) (이들 모두 뉴저지주 글리프톤의 지보단-루르 (Givaudan-Roure)로 부터 구입할 수 있다)이었다.

페퍼민트 오일 대신에, 모두 오일 성분 100 부당 0.5 부의 레몬 오일, 3 부의 플루오로카본 옥사졸리디논 및 5 부의 이산화티탄 (듀폰으로부터 TiPure™ R706-W1로서 구입가능함)을 첨가하는 것 이외에는, 실시예 20에서와 유사한 방식으로 실시예 24를 수행하였다.

실시예 19 내지 24의 미세다공성 필름을 외관 및 냄새에 대해 주관적으로 평가하고, 필름 두께, 거어리 공기 유동 및 기포점 공극 크기에 대해 측정하였다. 결과를 표 6에 기록한다.

**[표 6]**

실시예	두께 (μm)	거어리 (초/50cc)	외관	냄새	기포점 (μm)
19	150	117	연한 황색	온화	0.3
20	150	177	연한 황색	유쾌	0.3
21	100	185	연한 황색	유쾌	0.2
22	100	140	연한 황색	유쾌	0.3
23	150	150	연한 황색	유쾌	0.3
24	100	65	백색	유쾌	0.6

미세다공성 필름은 냄새 및 색과 같은 특성에 영향을 미치는 첨가제를 함유할 수 있다. 기포점 데이터에 의해 나타난 바와 같이, 공극 크기가 또한 영향을 받는다.

**실시예 25 내지 30**

고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 중합체 성분 대 가교가능한 오일 성분의 다양한 비율을 사용하여 미세다공성 필름을 제조하였다.

중합체 성분 대 가교가능한 오일 성분의 중량비가 각각 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70 및 20:80인 것 이외에는 실시예 14에서와 같이 실시예 25 내지 30을 수행하였다. 조성물들의 용점을 DSC에 의해 측정하고, 조성물에서 사용된 중합체의 용점과 비교하였다. 또한, 각각의 실시예를 세척하고, 형태학에 대해 SEM에 의해 검사하였다. 결과를 하기 표 7에 나타낸다.

**[표 7]**

실시예	용점 (°C)	형태
HDPE	131	-
25	126	S/L
26	128	S/L
27	126	S/L
28	127	S/L

29	126	S/L
30	128	S/L

상기 표에서 볼 수 있듯이, 용접 대 오일 농도 데이터는 메카니즘이 액체-액체 상 분리의 하나임을 시사하지만, SEM은 메카니즘이 고체-액체 결정화 상 분리의 하나임을 시사한다.

**실시예 31**

감마 살균에 대해 저항성인 미세다공성 필름을 제조할 수 있다.

실시예 31에서, 실시예 18B 및 비교예 1에서와 유사한 미세다공성 필름을 파노라믹 Co<sup>60</sup> 감마 공업용 조사기(Panoramic Co<sup>60</sup> gamma Industrial Irradiator) (모델 JF7500)에 놓고, 240 분동안 3.0~3.1 megaRad의 선량으로 감마 복사선에 노출시켰다. 이어서, 신도의 감소에 의해 결정되는 바와 같이, 분해 또는 취화를 관찰하기 위하여 필름을 3개월의 기간에 걸쳐 인스트론(Instron) 시험 장치에서 신도에 대해 시험하였다. 결과를 표 8에 나타낸다.

**[표 8]**

파단 신도 (%)		
시간 (개월)	실시예 31	CE1
0	400	370
0.25	400	170
1	350	110
3	340	120

표에 나타난 바와 같이, 본 발명의 HDPE-가교 오일 미세다공성 필름은, 감마 복사선에 의한 살균후에 수 주일간 숙성시킨 후에도 양호한 기계적 특성을 보유하고 있었다. 반대로, 비교예 1 (CE 1)의 종래의 폴리프로필렌 가교불가능한 오일-인 미세다공성 필름은, 단지 1 주일간의 숙성 후에 기계적 특성이 실질적으로 감소되었다.

일반적으로, 개방된 공극 구조가 바람직하다. 약 60 중량% 오일은, 실제 사용을 위해 충분한 강도를 가진 미세다공성 재료를 유지하면서, 공극 구조를 생성한다.

**실시예 32**

부드러운 옷감과 같은 촉감을 갖고 조절된 다공성을 가진 미세다공성 라미네이트를 제조할 수 있다.

3개의 웹이 가열된 닢에 들어갈 때, 실시예 31과 유사한 미세다공성 필름을 폴리본드(POLYBOND)<sup>TM</sup> T-86205 스펀본드 폴리에틸렌 부직포 이면 (기본중량 25 g/m<sup>2</sup>, 다우 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능)의 2개 층 사이에 놓았다. 롤 위에 엠보싱된 사각 다이아몬드형 패턴을 갖는 금속 표면을 가진 상부 롤과 탄성 하이팔론 (Hypalon) 고무 표면을 가진 하부 롤에 의해 닢이 형성되었다. 금속 롤 상의 패턴 (버지니아주 리치몬드의 인타-로토 인코포레이티드 (Inta-Roto, Inc.)로부터 패턴 번호 28IR03으로 취득됨)은 작은 사각 각뿔대의 규칙적인 배열로 이루어졌다 (표면의 인치 제곱당 약 145, cm 제곱당 22.5, 및 약 0.89 mm 높이). 인타-로토로부터 취득된 롤을 마멸시켜서 (약 25 μm 깊이로) 결합을 위한 영역 또는 편평한 부위를 증가시켰다. 결합 부위 (즉, 미세다공성 필름에 결합된 부직포 표면의 %)는 전체 부위의 약 15%이었다. 금속-표면의 롤을 113°C로 가열하였으며, 양쪽 롤은 3개의 웹이 닢을 통해 통과할 때 3개의 웹 위에 689 KPa (100 psi)의 압력을 발휘하였다. 웹을 1분당 3미터의 속도 (10 fpm)로 수송하였으며, 얻어진 라미네이트는 480 μm의 총 두께를 갖고 있었다.

미세다공성 중간 필름은, 미세다공성 필름이 유용한 다공성을 보유하도록 하면서, 다른 2개의 외부 부직포 층에 접촉되는 것으로 관찰되었다. 다층 구조에 대한 거어리 공기 유동은 70초/50cc로 측정되었다.

**실시예 33**

연신 후의 필름 두께가 79 μm이고 거어리 공기 유동이 160인 것 이외에는, 실시예 14에서와 유사한 방식으로 미세다공성 필름을 제조하였다.

필름을 "A"부분 및 "B"부분으로 나누었다. A 부분을 이소프로필 알콜에 침지시켜 비경화된 오일 성분을 추출하였다. B 부분을 벽에 매달아놓고 주변 공기에 1 주일동안 노출시켰다. 이어서, B 부분을 이소프로필 알콜에 침지시켜 비경화된 오일 성분을 추출하였다. 세척 전 및 후의 시료의 중량 및 중량에서의 % 변화를 하기에 기록한다.

**[표 9]**

실시예	처음 (g)	끝 (g)	변화 (%)
33A	0.2216	0.0966	56
33B	0.2514	0.2380	5

상기 표에서 볼 수 있듯이, 실시예 33A에 의해 나타난 바와 같이, 숙성 전에는 가교가능한 오일이 거의 가교되지 않았다. 그러나, 실질적으로 모든 가교가능한 오일은 대기중에서 산소에 1 주일 노출후에 가교되었다 (실시예 33B에 의해 나타남).

상기 상세한 설명, 실시예 및 데이터는 본 발명의 조성물의 제조 및 용도에 대해 완전한 설명을 제공하고 있다. 본 발명의 의도 및 범위에서 벗어나지 않으면서 본 발명의 많은 구현양태들이 행해질 수 있기 때문에, 본 발명은 이하 첨부된 청구의 범위에 귀결한다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

(a) 10 내지 97 중량부의 중합체 성분; 및

(b) 하나 이상의 가교가능한 오일을 포함하고, 중합체 성분의 용점, 전체 조성물의 액체-액체 상 분리 온도 또는 전체 조성물의 겔 형성 온도 보다 높은 온도에서 중합체 성분과 혼화될 수 있으며, 가교가능한 오일이 오일 성분의 전체 중량을 기준으로 하여 3 중량% 이상 가교되어 있는, 3 내지 90 중량부의 오일 성분

을 포함하는 미세다공성 재료.

**청구항 2.**

삭제

**청구항 3.**

삭제

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 가교가능한 오일이 아미노유, 헤바라기유, 잇꽃유 또는 이들의 혼합물인 재료.

**청구항 5.**

삭제

**청구항 6.**

삭제

**청구항 7.**

삭제

**청구항 8.**

삭제

**청구항 9.**

삭제

**청구항 10.**

삭제

**청구항 11.**

삭제

**청구항 12.**

삭제

**청구항 13.**

삭제

**청구항 14.**

삭제

**청구항 15.**

삭제

**청구항 16.**

삭제