

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 851598 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **851598**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08L 71/02
C08L 75/12
C08G 71/122
C08J 3/24
C08J 5/18
B01D 13/00
C32B 27/08
B32B 27/12

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.04.1985**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.04.1985**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.10.1985**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

23.04.1984 US 603,186

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • W.L.Gore & Associates Inc., 555 Paper Mill Road, Box 9329, Newark, Del., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Henn, Robert Lyon, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Seppo Laine Oy, PL 339, 00181 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Silloittuva kemiallinen muodostelma ja siitä valmistettu puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo.

Tvärbindande kemisk formulering och semipermeabelt kompositmembran framställt därav.

Silloittuva kemiallinen koostumus ja siitä valmistettu puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo

Keksinnön kohteena on puoliläpäisevä kalvo, joka tarjoaa selektiivisesti korkean molekyyliläpäisynopeuden alhaisen molekyylipainon omaaville polaarisisille molekyyleille, ja joka samanaikaisesti saa aikaan erinomaisen vastuksen paineella kuljetettua nestevirtausta kohtaan. Yhdistelmäkalvo on yleensä käyttökelpoinen sulkuna nestemäistä penetraatiota vastaan mahdollistaen samanaikaisesti määrättyjen polaaristen molekyyliden nopean molekyylidiffuusion kalvon läpi. Puoliläpäisevän kalvon aikaansaama alhaisen molekyylipainon omaavien polaaristen molekyyliden suuri vuo on arvokas sellaisissa erotussovellutuksissa, joissa halutaan konsentroida neste poistamalla siitä alhaisen molekyylipainon omaavat polaariset molekyylit ja/tai joissa halutaan poistaa ja/tai kerätä alhaisen molekyylipainon omaavia lajeja. Eräs tällaisen puoliläpäisevän yhdistelmäkalvon erityisen sopiva käyttökohde on sadesuojavaatteet.

Laminoituja materiaaleja, jotka ovat sekä vedenpitäviä että hengittäviä (s.o. jotka pystyvät siirtämään sisäisen kosteushöyryn ulkoiseen ympäristöön) ja jotka soveltuvat etenkin sadevaatteissa tai teltoissa käytettäväksi, on esitetty US-patentissa 4 194 041, joka sisällytetään viitteenomaisesti tähän. Mainittu keksintö saa aikaan vedenpitävissä vaatteissa tai teltoissa käytettävän laminoituneen eli kerrostetun tuotteen, joka on vedenpitävä ja kestävä hikoiluun sisältyvien pinta-aktiivisten aineiden suhteen ja mahdollistaa siten hikoilun haihtumisen ja kosteushöyryn luovutuksen kerrostetun tuotteen läpi. Yllä mainittu keksintö sisältää vähintään kahden kerroksen yhdistelmän. Ensimmäinen kerros on sisäpuolinen, yhtäjaksoinen, hydrofiilinen kerros, joka mahdollistaa helposti veden diffuusion sen läpi ja estää kuitenkin hikoilussa esiintyvien pinta-aktiivisten aineiden ja epäpuhtaiden aineiden kuljetuksen; ja toinen kerros on hyd-

rofobinen ulkokerros, joka kestää nestemäisen veden virtauksen ja samanaikaisesti mahdollistaa vesihöyryn kuljetuksen lävitseen. Tämä kerros on myös lämpöäeristävä jopa ollessaan alttiina sateelle. Tällaisista materiaaleista valmistetut vaatteet ovat pysyvästi vedenpitäviä ulkoisten vesilähteiden suhteen ja mahdollistavat kuitenkin hikoilun haihtumisen, milloin vaatteen sisällä olevan vesihöyryn osapaine ylittää ulkopuolisen.

US-patentin 4 194 041 mukaisessa keksinnössä käytetyssä hydrofiilisessa kerroksessa kosteushöyryn läpäisynopeus on siinä esitetyn testimenetelmän mukaisesti yli $1\,000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ tuntia}$, ja edullisesti se on yli noin $2\,000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ tuntia}$. Se ei salli mitään havaittavaa hikoilussa esiintyvien pinta-aktiivisten aineiden siirtoa ja etenkin se ei salli mitään nestemäisen veden havaittavaa virtausta alle 176 kN/m^2 :n (25 psig:n) hydrostaattisissa paineissa

Yllä esitettyssä keksinnössä käytetyssä hydrofobisessa kerroksessa vesihöyryn läpäisynopeus mitattuna julkaisussa esitetyllä testimenetelmällä on yli $1\,000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ tuntia}$ ja sopivimmin yli $2\,000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ tuntia}$; etenevä veden reunakulma on yli 90° . Kerros koostuu edullisesti huokoisesta hydrofobisesta polymeeristä, esimerkiksi huokoisesta paisutettua polytetrafluorieteeniä (solu-PTFE) olevasta kalvosta.

Alan ammattimiehet ovat kuitenkin jatkuvasti yrittäneet löytää sellaisia puoliläpäiseviä kalvoja, jotka soveltuvat käytettäväksi sadevaatteissa ja muissa sellaisissa erilaisissa erotuskohteissa, ja joissa haluttu läpäisevä aine omaa mahdollisimman suuren läpäisynopeuden samanaikaisesti kun ei-toivotut ainelaadut erotetaan tehokkaasti. Joissakin erotussovellutuksissa läpäisevän aineen läpäisynopeus ja erotustehokkuus voidaan suunnitella tarkasti ei ainoastaan käytetyn kalvon, vaan myös erotustilan avulla. Erotuksissa, kuten hengittävien sadevaatteiden sovellutuksessa, jossa ympäristö on mitä vaihtelevin, on toivottavaa, että veden

läpäisynopeus on mahdollisimman suuri mahdollisimman laajalla olosuhteiden alueella. Yleisesti US-patentissa 4 194 041 esitettyssä materiaalissa vesihöyryn läpäisynopeus on pienempi kuin yksinään käytetyn hydrofobisen kerroksen. Olisi toivottavaa päästä vesihöyryn läpäisynopeuteen, joka on verrattavissa yksinään käytetyn hydrofobisessa kerroksessa vallitsevaan läpäisynopeuteen, ja samalla päästä käytetyn hydrofiilisen kerroksen tarjoamaan hydrofobisen kerroksen suojausvaikutukseen. Mitä suurempi vaatemateriaalin kyky on siirtää vesihöyryä, sitä suurempi on vaatteen mukavuusaste. Tästä syystä alan ammattimiehet ovat jatkuvasti yrittäneet maksimoida materiaalin mukavuusastetta maksimoilla sen vesihöyryn läpäisynopeutta kaikissa kuviteltavissa olevissa olosuhteissa.

Kalvoteknologian ammattimiehet ovat samoin jatkuvasti yrittäneet kehittää tyydyttäviä kalvoja kaupallisiin erotussovellutuksiin. Uusien kalvojen kehityksessä halutun läpäisevän aineen virtaus, selektiivinen puoliläpäisevyys, mekaaninen lujuus ja käyttöikä ovat huomioonotettavia kriteereitä. Paljon teknologiaa on keskitetty riittävän vuon aikaansaamiseksi taloudellisesti sopivissa olosuhteissa, jotta sovellutuksesta tulisi kaupallisesti käyttökelpoinen. Kaikissa kalvoerotuksissa on tarpeellista säätää puoliläpäisevyys niin, että vuo ei ole ainoastaan riittävän korkea halutulle läpäisevälle aineelle, vaan että erotustehokkuus on myös riittävä haluttujen lopputulosten saavuttamiseksi. Kaupallista käyttöä varten riittävän vuon ja selektiivisyyden omaavan kalvon tulee olla riittävän luja, jotta sitä voitaisiin käyttää varsinaisissa käyttötarkoituksissa. Samoin useita fysikaalisia ja kemiallisia lisäseikkoja on otettava huomioon kun halutaan saada aikaan kalvo, jolla on järkevä kestoikä. Nämä neljä seikkaa sekä tarvittavat taloudelliset seikat mielessään alan ammattimiehet ovat jatkaneet yrityksiään kehittää sopivia kaupallisesti käyttökelpoisia puoliläpäiseviä kalvoja ja kaupallisesti käyttökelpoisia menetelmiä niiden kalvojen valmistamiseksi, joita käytetään kalvoerotustekniikassa.

Läpäisevän aineen vuon maksimoimiseksi on toivottavaa pitää kalvon paksuus minimiarvossa vaarantamatta yhtäjaksoisuutta. Kalvon tulisi omata halutun läpäisevän aineen korkein mahdollinen diffundoituvuus kalvon läpi.

Jos haluttu läpäisevä aine on vesi, olisi toivottavaa parantaa veden liukoisuutta kalvossa maksimoimalla materiaalin kemiallisen koostumuksen hydrofiilinen luonne ja maksimoimalla polymeerin amorfinen pitoisuus. Historiallisesti on kuitenkin ollut vaikeaa saada aikaan vaadittua mekaanista lujuutta erittäin hydrofiilisessä polymeerisessä materiaalissa, jotta se olisi kaupallisesti käyttökelpoinen. Etenkin erittäin hydrofiilistä polymeeriä olevat kalvot ovat taipuvaisia olemaan heikkoja ja ne joko rikkoutuvat tai vaurioituvat helposti kulutuksen ja/tai taivutuksen johdosta tai jännitykset taittavat ne sisäpuolisesti etenkin kun ne ovat paisuneet vedestä. Siten on tarpeen lisätä näiden kalvojen hydrofiilisyyttä heikentämättä samanaikaisesti fysikaalisia ominaisuuksia.

Ohuen, erittäin hydrofiilisen kalvon tulee olla mekaanisesti riittävän luja, mutta tämän lisäksi edellytetään, että kalvo on kemiallisesti stabiili, koska tämäkin ominaisuus liittyy kestoikään. Esimerkiksi, kun vesi on läpäisevä aine on selvää, että vettä tulee olemaan kaikkialla läsnä ja tästä syystä polymeerin on oltava hydrolyysinkestävä käyttötarkoituksen vaatimassa määrin. Hyvin tunnettua on, että eetterit tarjoavat hyvän kestävyys hydrolyysiä vastaan. Samoin kuin kestävyys erilaisten kalvosovellutuksessa esiintyvien hajoamistapojen suhteen on tärkeää se, että polymeeri on liukenematon esiintyvissä järjestelmissä. Muussa tapauksessa sen kestoikä on lyhyt. Jos polymeeri on luonnostaan liukeneva kyseiseen järjestelmään, esimerkkinä mainittakoon erittäin hydrofiilinen polymeeri, joka saatetaan alttiiksi vesipitoiselle ympäristölle, liukenemattomuus voidaan tuottaa kokonaisjärjestelmään silloittamalla polymeeri äärettömäksi kolmidimensionaaliseksi verkostoksi. Samoja neljää yllä esitettyä seikkaa on sovellettava koko silloitetun polyme-

rin suhteen. Tunnettua on esimerkiksi, että polymeeriverkoston silloittaminen yleensä vähentää halutun läpäisevän aineen vuota ristisidosten lukumäärän kasvaessa. Päinvastoin selektiivisyys paranee tyypillisesti. Samoin silloitukseen osallistuvien funktionaalisten ryhmien tulee olla stabiileja hajoamisen suhteen sovellutusmuodossa edellytetyllä tavalla (samoin kuin peruspolymeerin kohdalla edellytetään).

Tiolien lisääminen olefiineihin tioettereiden muodostamiseksi on tekniikan tasolla hyvin tunnettu reaktio. Tioetterifunktionaalisuus saa aikaan kemiallisen stabiiliteetin ja hydrofiilisyyden, jotka monessa suhteessa muistuttaa vastaavat happifunktionaalisuuden aikaansaamia ominaisuuksia. Tämä tiyyliiradikaalin homolyyttinen lisäys tyydyttämättömään hiileen etenee vapaaradikaali ketjunsiiirtomekanismilla ja sen tiedetään olevan fotokemiallisesti indusoitu. Tämä kemiallinen reaktio on saatettu kaupalliseen käyttöön. Tunnetussa tekniikassa on esitetty tioli/eeni-kemian käytön soveltuvuutta verkostojen kovettamiseen kaupallisesti käyttökelpoisella prosessitekniikalla käyttämällä ultraviolettisäteilyä.

Kaupallisesti saatavat polytiolit ja polyeenit ja/tai niiden pakkaukset eivät täytä yllä esitettyjä vaatimuksia, jotka on asetettu tämän keksinnön mukaisen halutun lopullisen hydrofiilisen kalvon kemialliselle koostumukselle. Etenkään ne eivät ole luonteeltaan riittävän hydrofiilisiä eivätkä ne ole hydrolyyttisesti stabiileja. Kaupallisesti saatavissa tioleissa on tiolifunktiorhymiä, jotka on liitetty haluttuun polymeerirunkoon tunnetuilla hydrolyyttisesti herkillä funktionaalisilla ryhmillä, kuten estereillä, uretaaneilla ja ureoilla. Samoin useita markkinoilta saatavia tioli-/eenijärjestelmiä käytetään akrylaattijärjestelmien kanssa, joissa on samoin luonnostaan hydrolyyttisesti epästabiileja funktionaalisia esteriryhmiä

Esillä oleva keksintö saa aikaan parannettuja puoliläpäiseviä kalvoja, joita voidaan käyttää vedenpitävissä materiaaleissa ja muissa kalvoerotusprosesseissa. Esillä oleva

keksintö saa aikaan materiaalin, jossa on entistä parempi alhaisen painon omaavien polaaristen molekyylien virtaus ja hydrolyyttinen stabiilius, hyväksyttävät fysikaaliset ominaisuudet ja parannetut kellastumattomat ominaisuudet.

Tämän keksinnön mukainen puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo käsittää:

(a) joustavan, mikrohuokoista hydrofobista materiaalia olevan, kalvon, jossa vesihöyryn läpäisyneopeus on yli 10 000 g/m . 24 tuntia, sopivimmin yli 100 000 g/m². 24 tuntia ja etenevä veden reunakulma on yli 90° ja

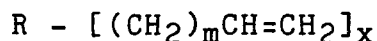
(b) yhtäjaksoisen, silloitetun amorfisen hydrofiilisen kerroksen, joka tunkeutuu jonkin verran hydrofobisen kerroksen pintaan. Hydrofiilinen kerros, kun se sijaitsee sopivasti mikrohuokoisen hydrofobisen materiaalin rakenteessa, saa aikaan yhdistelmäkalvon, jossa koko yksikön vesihöyryn läpäisyneopeus on verrattavissa yksinään käytetyssä hydrofobisessa materiaalissa vallitsevaan läpäisyneopeuteen tai joka jopa ylittää sen, ja jonka lasisiirtymälämpötila on selvästi alle odotettujen käyttölämpötilojen ja joka ei sisällä hydrolyytisesti herkkiä funktionaalisia ryhmiä silloittuneessa polymeerirungossaan.

Yhdistelmäkalvo on riittävän luja, mistä syystä kalvon hydrofiilinen osa voi olla maksimaalisen hydrofiilinen. Kun hydrofiilinen kerros on vahvasti impregnoitu huokoiseen hydrofobiseen kerrokseen, sekarakenteen fysikaalisista ominaisuuksista, kuten repäisy-, taivutus- ja kulutuskestävyydestä vastaa oleellisesti huokoinen hydrofobinen matriisi. Samalla kun koko kalvon vaadittavat fysikaaliset ominaisuudet on saatu aikaan olennaisesti hydrofobisella kalvokerroksella, puoliläpäisevän hydrofiilisen kerroksen kemialliset vaatimukset on saatu aikaan ilman tavallisesti fysikaalisista ominaisuuksista johtuvaa sovittelua.

Keksintö saa edelleen aikaan olennaisesti hajuttoman kiinteän polyeetteri-polytioeetterin, jota voidaan käyttää tässä

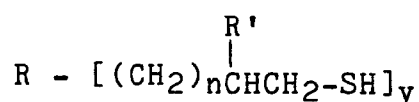
hydrofiilisenä kerroksena ja joka käsittää vapaaradikaalisen ketjupidennetyn reaktiotuotteen, joka on muodostunut:

(a) terminaalaisesti tyydyttymättömästä, kaavan



mukaisesta polyeenistä, jossa $m = 0$ tai 1 ja $x \geq 2$;

(b) kaavan



mukaisesta polytiolikomponentista, jossa $n = 0$ tai 1 , $R' = H$ tai OH ja $y \geq 2$;

(c) vapaaradikaali-initiaattorista ja

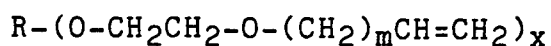
(d) sopivasta energianlähteestä,

jolloin x ja y eivät ole molemmat $= 2$ ja vähintään toinen R on polyoksietyleni, jonka molekyylipaino on sopivimmin noin $600 - 1\,500$ ja toinen R on polyoksietyleni tai jokin toinen polyvalenssinen orgaaninen osa, joka on vapaa hydrolyyttisesti herkistä funktionaalisista ryhmistä ja muista hiilihiili-tyydyttymättömistä tai funktionaalisista tioliryhmistä.

Vaihtoehtoisten tähteiden R' erityisiä esimerkkejä ovat isosyanaattirengas, polyoksipropyleeni, poly(tetrametyleenioksidi), pentaerytrioli, silikaatti, dietyylieetteri ja glyseroli.

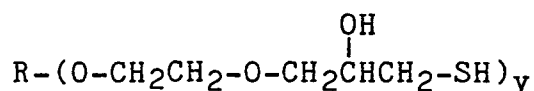
Olennaisesti hajuton, kiinteä polyeetteri-polytioeetteri, jota etenkin voidaan käyttää tässä keksinnössä hydrofiilisenä kerroksena, käsittää vapaaradikaalisen ketjupidennetyn reaktiotuotteen, joka on muodostunut

(a) terminaalisesta tyydyttämättömästä polyeetteri-polyeenistä, jonka molekyylipaino on sopivimmin noin $600 - 1\,500$ ja jonka kaavan on:



jossa $m = 0$ tai 1 , $R =$ polyoksietyleni ja $x \geq 2$;

(b) kaavan

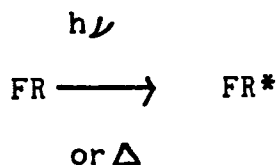


mukaisesta polyeetteri-polytioli-komponentista, jonka molekyylipaino on sopivimmin noin 600 - noin 1 500, joissa kaavoissa $R =$ polyoksietyleni ja m , x ja y merkitsevät samaa kuin yllä;

(c) vapaaradikaali-initiattorista ja

(d) sopivasta energialähteestä.

Polytiolin vapaaradikaali-additio polyeeniin saa aikaan ketjunpidennyksen hydrolyyttisesti funktionaalisilla polyeetteriryhmillä



(I)



(II)



FR on vapaiden radikaalien lähde, kuten aromaattinen ketoni, joka aktivoituna, FR^* , erottaa tiolista vetyradikaalin polytiolin ketjunsiirtolisäyksen käynnistämiseksi polyeeniin.

Laji I on polytioli. Laji II on polyeeni.

Laji III on haluttu kiinteä polyeetteri-polytioeetteri, jota voidaan käyttää tässä keksinnössä hydrofiilisenä kerroksena. Tämä polyeetteri-polytioeetteri on erittäin hydrofiilinen, olennaisesti kokonaan amorfinen polymeerijärjestelmä, hydrolyyttisesti stabiili, liukenematon ja vähän kellastuva.

Molemmat tähteet R ovat sopivimmin polyoksietyleeniiä, mutta tyydyttävä polytioeetteri saattaa myös muodostua esitetystä reaktiosta kun polyeeni- tai polytioeetterikomponentti (mutta ei molemmat) ei sisällä polyoksietyleenirunkoa tai muuta samankaltaista hydrofiilistä funktionaalisuutta niin kauan kuin toinen komponentti on riittävän hydrofiilinen, jotta hydrofiilinen kerros saisi aikaan tämän keksinnön vaatiman hydrofiilisyyden vähimmäismäärän. Esimerkiksi polyoksietyleenin koko polymeerille tuottaman hydrofiilisyyden on todettu olevan riittävä, kun polyoksietyleeniiä on noin 40 - 43 paino-%:n ylimääränä polymeeristä, edullisesti noin 60 - 66 paino-%:n ylimääränä ja erityisen edullisesti noin 80 - 83 paino-%:n ylimääränä.

Sopivia ei-hydrofiilisiä polyeenejä olisivat ne, jotka eivät haittaa lopullisen kalvon muita vaadittuja ominaisuuksia, esimerkiksi triallyyli-isosyanuraatti, pentaerytritoli-triallyyli-eetteri, butadieeni ja -eeni-päätteinen polyoksi-propyleeni ja poly(tetrametyleenioksidi).

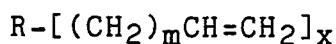
Sopivia ei hydrofiilisiä polytioleja ovat sellaiset, jotka eivät myöskään haittaa lopullisen kalvon muita vaadittuja ominaisuuksia, esimerkiksi tioli-päätteinen polyoksi-propyleeni ja poly(tetrametyleenioksidi), pentaertritoli-tris-(χ -merkaptopropyyli)-eetteri, 2,2'-dimerkaptodietyyli-eetteri, glyseroli-bis-(χ -merkaptopropyyli)-eetteri, tris-(2-merkaptotoksietyyli)-iso-syanuraatti ja tris-(2-merkaptotetyyli)-isosyanuraatti.

Tunnettua on, että merkaptaaneilla on tunnusomainen haju, mikä tekee alemman molekyyllipainon omaavista laaduista kaupallisesti ei-toivottuja.

Tunnettua on samoin, että mikä tahansa polymeerinen verkosto, jossa polyoksietyleeninä on noin 43 paino-%:n ylimääränä lopullisesta hydrofiilisestä kerroksesta, sopivimmin noin 66 paino-%:n ylimääränä ja etenkin noin 83 paino-%:n ylimääränä, mahdollistaisi tämän keksinnön toteuttamisen käytännössä. Esimerkkinä on verkosto, joka on muodostettu polyoksietyleenipolytiolin ja polyoksietyleenipolyepoksidin reaktiolla tai yksinään samankaltaisen polyoksietyleenipolyepoksidin fotokatalysoidulla kationisella polymeroinnilla.

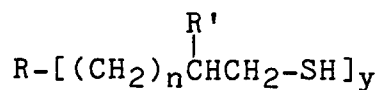
Keksintö saa myös aikaan verkkoutettavan kemiallisen koostumuksen, jota voidaan käyttää olennaisesti hajuttoman kiinteän polyeetteripolytioetterin valmistamiseksi. Tämä polyeetteripolytioetteri on erittäin hydrofiilinen, olennaisesti kokonaan amorfinen polymeerijärjestelmä, hydrolyyttisesti stabiili, liukenematon ja vähän kellastuva. Koostumus käsittää

(a) terminaalisesti tyydyttämättömän, kaavan



mukaisen polyeenin, jossa $m = 0$ tai 1 ja $x \geq 2$;

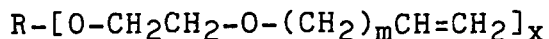
(b) kaavan



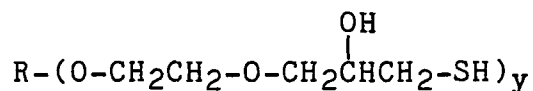
jossa $n = 0$ tai 1 , $R' = H$ tai OH ja $y \geq 2$; ja

(c) vapaaradikaali-initiaattorin, jolloin x ja y eivät ole molemmat $= 2$ ja vähintään toinen R on polyoksietyleni, jonka molekyylipaino on sopivimmin noin 600 - noin 1 500, ja toinen R voi olla polyvalenssinen osa, joka on vapaa hydrolyyttisesti herkistä funktionaalisista ryhmistä ja muista hiili-hiili-tyydyttämättömistä tai funktionaalisista tioliryhmistä. Vaihtoehtoisia sopivia tähteitä R ovat yllä esitetyt.

Eräs silloitettava kemiallinen koostumus, jota voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisen olennaisesti hajuttoman kiinteän polyeetteripolytioeetterin aikaansaamiseen on sellainen, jossa polyeenikomponentti on terminaalisesti tyydyttämätön polyeetteri, jonka molekyylipaino on noin 600 - noin 1 500 ja jonka kaava on:



ja polytiolikomponentti on polyeetteri, jonka molekyylipaino on noin 600 - noin 1 500 ja jonka kaava on:



joissa kaavoissa R = polyoksietyleni ja m, x ja y merkitsevät samaa kuin yllä.

Kovettuessaan, esimerkiksi valokemiallisen säteilytyksen vaikutuksesta, mainittu koostumus muodostaa kovettuneen kiinteän hydrofiilisen polyeetteripolytioeetterikerroksen, kun symboleiden x ja y summa on suurempi kuin 4. Mitä korkeampi symboleiden x ja y summa on, sitä korkeampi on hydrofiilisen polyeetteripolytioeetterin ristisidostiheys.

Keksintö saa myös aikaan menetelmän joustavan puoliläpäisevän yhdistelmäkalvon valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan:

(a) muodostetaan joustava kerros mikrohuokoisesta hydrofobisesta materiaalista, jossa vesihöyryn läpäisy nopeus on yli 10 000 g/m² · 24 tuntia ja edullisesti yli 100 000 g/m² · 24 tuntia ja etenevä veden reunakulma on yli 90°,

(b) valetaan yllä esitetty silloittuva kemiallinen koostumus ohuen, mutta yhtäjaksoisen kerroksen muodostamiseksi suoraan mikrohuokoisen hydrofobisen kerroksen päälle, jolloin koostumuksen reologia on sellainen, että kun kohdistetaan riittävä hydraulinen paine saadaan nesteseos tunkeutumaan hallitusti mikrohuokoiseen hydrofobiseen kerrokseen,

(c) minkä jälkeen hydrofiilinen kerros kovetetaan nopeasti in situ sellaisen yhtäjaksoisen silloitetun hydrofiilisen kerroksen muodostamiseksi, joka on impregnoitu jossakin määrin mikrohuokoisen hydrofobisen kalvokerroksen huokosiin ja peittää yhtäjaksoisesti vähintään hydrofobisen kerroksen yhden pinnan, jolloin lopullinen hydrofiilinen kalvo kovetuu (esim. valokemiallisen säteilytyksen avulla) hydrofiilisen, mutta hydrolyyttisesti ei-herkän tioetterifunktionaalisuuden ansiosta, ja yhdistelmäkalvon hydrofiilisessa kerroksessa vesihöyryn läpäisynopeus on lähes yhtä suuri kuin yksinään käytetyn hydrofobisen kerroksessa läpäisynopeus tai ylittää tämän ja jolloin kovetettu hydrofiilinen kerros on läsnä vähintään hydrofobisen kerroksen huokosrakenteen yhdellä pinnalla, jolloin hydrofiilinen kerros kiinnittyy mekaanisesti hydrofobiseen kerrokseen.

Piirustukset:

Kuvio 1 esittää testirakennetta sekarakenteisen näytekalvon vesihöyryn läpäisynopeuden (MVTR) määrittämiseksi, jolloin näyte 2 on suorassa kosketuksessa nestemäisen veden 16 kanssa.

Kuvio 2 esittää testirakennetta kalvonäytteen MVTR:n määrittämiseksi, jolloin näyte 2 on erotettu nestemäisestä vedestä 16 huokoisella paisutetulla PTFE-kalvolla 8.

Kuvio 3 esittää testirakennetta kalvonäytteen 2 MVTR:n määrittämiseksi standardissa ASTM-E96-80B esitetyllä tavalla.

Kuvio 4 esittää testirakennetta kalvonäytteen 2 MVTR:n määrittämiseksi standardissa ASTM-E96-80BW esitetyllä tavalla.

Kuvio 5 esittää poikkileikkauskuvaa esillä olevan keksinnön mukaisesta sekarakenteisesta kalvosta 2.

Kuvio 6 esittää menetelmää esillä olevan keksinnön mukaisen sekarakenteisen kalvon 2 valmistamiseksi.

Kuvio 6A esittää menetelmää sekarakenteisen kalvon valmistamiseksi, jolloin viimeistelty sekarakenne on pesty vety-

peroksidikylvyssä.

Keksinnön mukaisesti saadaan aikaan joustava puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo, joka käsittää joustavan kerroksen mikrohuokoisesta hydrofobisesta materiaalista ja yhtäjaksoisen hydrofiilisen kerroksen, joka on tunkeutunut jossakin määrin hydrofobisen kerroksen huokosrakenteen vähintään yhteen pintaan. Käytettäessä sadevaatteissa, joissa käytetään esteettisyyssyistä ulompaa tekstiilikerrosta, joka saa aikaan ylimääräisiä fysikaalisia ominaisuuksia, hydrofiilinen kerros on yleensä sisäkerros ja hydrofobinen kerros on suunnattu ulospäin hydrofiilisestä kerroksesta.

Esityksen yksinkertaistamiseksi seuraava selitys koskee esillä olevan keksinnön mukaisen puoliläpäisevän kalvon käyttöä vesihöyryn erottamiseen vesipitoisesta liuoksesta kuten saadevaatesovellutuksessa. Tietenkin esillä olevan keksinnön mukaista puoliläpäisevää kalvoa voidaan käyttää muissa sovellutuksissa alhaisen molekyylipainon omaavien polaaristen molekyyliden erottamiseksi selektiivisesti liuoksista, kuten on tarpeen tislauksessa, jätekonsentroinnissa, sitrushedelmämehujen konsentroinnissa tai biologisissa järjestelmissä tai dialyysikäytössä tai milloin tahansa on toivottavaa konsentroida neste poistamalla alhaisen molekyylipainon omaavat polaariset molekyylit ja/tai milloin on toivottavaa poistaa ja/tai kerätä alhaisen molekyylipainon omaavia laatuja.

Mikrohuokoisen hydrofobisen materiaalin vesihöyryn siirtonopeus on yli $10\,000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ tuntia}$, edullisesti yli $100\,000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ tuntia}$ ja etenevä veden reunakulma on yli 90° . Hydrofobinen kerros mahdollistaa helposti kaasujen virtauksen. Mikrohuokoinen hydrofobinen kerros on joustava ja sillä on riittävä fysikaalinen lujuus koko sen rakenteessa, jotta koko rakenne saa vaaditun mekaanisen lujuuden. Mikrohuokoisen kerroksen paksuuden on oltava vähintään yhtä paksu kuin lopullisen sekarakenteisen kalvon haluttu kokonaispaksuus. Maksimaalista hyväksikäyttöä varten mikrohuo-

koisen materiaalin tulisi olla paksumpi kuin haluttu yhtäjaksoinen hydrofiilinen kerros; mikrohuokoisen kerroksen paksuus on yleensä noin 10 mikronia - noin 125 mikronia, sopivimmin noin 25 mikronia - noin 75 mikronia.

Tässä yhteydessä käytettynä hydrofobinen tarkoittaa, että vesi ei levity materiaalin päälle eikä imeydy sen huokoiseen rakenteeseen. Pisara vettä, joka sijoitetaan erittäin hydrofobisen kerroksen pinnalle, pysyy lähes pallomaisen pisanan muodossa, jolloin etenevä veden reunakulma on yli 90° . Vesihöyry, joka haihtuu tai desorboituu hydrofiilisestä sisäkerroksesta, on vapaa virtaamaan tai diffusoitumaan kaasuna hydrofobisen kerroksen huokosten läpi ulkoiseen ympäristöön.

Milloin ulkoinen suhteellinen kosteus on 100 %, kuten se voi olla sadeolosuhteissa, syntyy höyrynpaineen ero kun vaatteen sisäpuolella oleva lämpötila on korkeampi kuin sen ulkopuolella. Korkeampi paine on sisäpuolella. Tästä syystä on toivottavaa, että hydrofiilisen kerroksen ulkopuolella on eristyskerros. Tämä jyrkentää ruumiin lämmön tuottamaa lämpögradienttia, lisää höyrynpaine-eroa ja lisää siten kosteushöyryn läpäisynopeutta. Jos vaatteen sisäpinta on liian kylmä, hikoiluhöyry kondensoituu kylmälle pinnalle ja kastaa vaatteen ja henkilön. Edelleen, jos vaatteen ulkopäällisyys ei ole hydrofobinen, sade kastaa sen ja siten hydrofiilinen kerros kylmenee, jolloin hikoilu kondensoituu ja vaatteet ja henkilö kastuvat.

Ei ole toivottavaa, että ulkokerros kadottaa suurimman osan lämpöeristysominaisuuksistaan, kun se kastuu sateen johdosta. Tästä syystä ulkokerros on mieluummin sekä hydrofobinen että vedenpitävä. Edelleen on edullista, että tämä kerros on vedenpitävä yli 172 kN/m^2 :n veden paineissa, niin että se säilyttää lämpöeristysominaisuutensa eikä kastu, vaikka se on alttiina kovalle rankkasateelle ja/tai mekaaniselle taivutukselle ja hankautumiselle.

Sadevaatesovellutuksissa puoliläpäisevän yhdistelmäkalvon sisäpinta muodostaa tavallisesti yhtäjaksoisen hydrofiilisen

kerroksen. Tämän keksinnön mukainen hydrofiilinen kerros, sijaitessaan sopivasti mikrohuokoisen hydrofobisen materiaalin huokosissa, saa aikaan puoliläpäisevälle yhdistelmäkalvolle koko yhdistelmän kosteushöyryn läpäisynopeuden, joka on verrattavissa yksinään käytetyssä mikrohuokoisessa hydrofobisessa materiaalissa vallitsevaan läpäisynopeuteen tai ylittää sen. Yhdistelmäkalvon aikaansaama vesimolekyylien korkea virtaus on erittäin yllättävä ja odottamaton. Tämä on edelleen merkittävää ja arvokasta, kun ajatellaan, että ylimääräinen erotustekniikka saadaan aikaan sekarakenteella, joka on parempi kuin yksinään mikrohuokoisella hydrofobisella materiaalilla aikaansaatu, mutta kuitenkin ei esiinny vesihöyryn läpäisynopeuden samanaikaista vähenemistä huolimatta ylimääräisen kuljetusilmiön rasituksesta, jota hydrofiilisen kerroksen lisäys edellyttää. Sadevaatesovellutuksissa hydrofiilinen kerros muodostaa sulun pintajännitystä alentavien aineiden, kuten ihon rasvojen kululle, jotka voisivat, jos niitä olisi läsnä hydrofobisessa kerroksessa, pyrkiä vähentämään hydrofobisen kerroksen vedenpitävyyttä.

Käsite "hydrofiilinen" on suhteellinen käsite ja sitä on käytetty mm. materiaalin useista erilaisista ominaisuuksista, joihin kuuluvat seuraavat:

- (1) materiaalit, jotka absorboivat olennaisia määriä vettä, kun ne on upotettuna siihen,
- (2) materiaalit, jotka absorboivat kosteutta atmosfääristä,
- (3) huokoiset materiaalit, jotka kostuvat läpi helposti, kun ne saatetaan kosketuksiin veden kanssa,
- (4) huokoiset materiaalit, jotka absorboivat vettä rakenteeseensa, kun ne on saatettu kosketuksiin veden kanssa,
- (5) materiaalit, joiden pinnat vesi helposti kostuttaa,
- (6) materiaalit, jotka päästävät läpi vesihöyryä.

Tämän keksinnön yhteydessä käytettynä "hydrofiilinen" merkitsee materiaalia, joka on helposti tasapainossa vesihöyryn paineen kanssa, jolle se on alttiina ja sillä on itsessään korkea vesiliukoisuus.

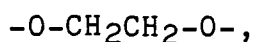
Tämän keksinnön yhteydessä käytettynä käsite "hydrofiilinen kerros" on rajoitettu tiheisiin, yhtäjaksoisiin amorfista polymeeriä oleviin kerroksiin, jolloin käyttölämpötilat ovat polymeerin lasisiirtymän yläpuolella. Tässä selityksessä käytetty käsite "tiheä" merkitsee sitä, että mitään mikroskooppisten dimensioiden tahallisia huokosia ei esiinny hydrofiilisessä kerroksessa ja että kaikki varaamaton tilavuus on yksinkertaisesti vapaa tila makromolekyyliketjujen segmenttien välissä.

Hydrofiilinen kerros siirtää suuria määriä vettä kalvon läpi diffuusiomekanismilla, jossa vaikuttavana voimana on vesihöyryn osapaine-ero kerroksen poikki. Jos tästä hydrofiilisestä materiaalista valmistettu yhtäjaksoinen kerros asetetaan alttiiksi kerroksen toisella sivulla (sisäsivu) ilmalle, joka sisältää runsaasti vesihöyryä, ja toisella sivulla (ulkosivu) ilmalle, joka sisältää vähemmän vesihöyryä, korkeammalle vesihöyrykonsentraatiolle alttiina olevan kerroksen sivu absorboi tai liuottaa vesimolekyyliä, jotka sitten kuljetetaan diffuusion johdosta kerroksen läpi ja sitten ne haihtuvat tai desorboituvat puolella, joka on alttiina alhaisemmalle vesihöyrykonsentraatiolle. Siten vesihöyry siirtyy tehokkaasti tiheän hydrofiilisen kalvon läpi molekyylimolekyyliperustalla.

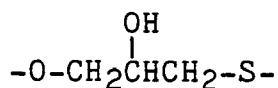
Tämän keksinnön mukaiset hydrofiiliset materiaalit absorboivat ja kuljettavat selektiivisesti vettä ja muita alhaisen molekyylipainon omaavia polaarisia molekyylejä, mutta eivät yleensä pinta-aktiivisia aineita eivätkä muita ei-polaarisia tai korkean molekyylipainon omaavia polaarisia orgaanisia materiaaleja. Ne eivät myöskään salli kaasujen, kuten hapen, ilman tai typen virrata lävitseen helposti hydrostaattisen paineen alaisina. Ne ovat myös kestäviä nesteiden, mukaanlukien veden hydraulisen virtauksen suhteen. Nämä yhtäjaksoiset, hydrofiiliset kerrokset ovat ainutlaatuisia kuljettaessaan vettä liuotus/diffuusio-mekanismin avulla. Ne eivät siirrä vettä kapillaaritoiminnalla tai imemällä. Vesimolekyyliä ei kuljeteta yhdessä muiden vesimolekyylien kanssa,

vaan pikemminkin yksittäisinä molekyyleinä. Edullisesti kalvokerros ja hydrofobinen kalvokerros, saa aikaan kalvon, jossa koko yksikössä vesihöyryn läpäisynopeus on verrattavissa yksinään käytetyssä huokoisessa hydrofobisessa materiaalissa vallitsevaan läpäisynopeuteen. Itseasiassa puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo yhdistettynä tukena käytettyyn kudokseen muodostaa käyttökelpoisen vedenpitävän levyn, jossa vesihöyryn läpäisynopeus ei yleensä ole paljon pienempi kuin tukena käytetyn kudoksen vesihöyryn läpäisynopeus.

Tehokas hydrofiilinen kerros on saatu aikaan muodostamalla ääretön, kolmidimensionaalinen polyoksietylenei-polytioetteri-verkosto. Hydrofiilisyys saadaan aikaan liittämällä hydrofiilisiä funktionaalisia ryhmiä verkoston runkoon, etenkin



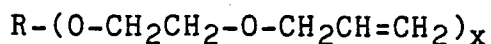
tai



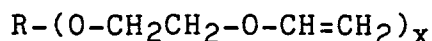
Polytioetteriverkosto saa aikaan mekanismin, jossa rungon halutut hydrofiiliset funktionaaliset ryhmät voidaan kokea, jolloin muodostuu hydrolyyttisesti stabiileja ja hydrofiilisiä funktionaalisia ryhmiä.

Parhaimpana pidetty polyoksietylenei-polytioetteri-verkosto on polyoksietyleenipolyeenin ja polyoksietylenei-polytiolin ketjupidennetty vapaaradikaali-reaktiotuote, joka reaktio käynnistetään ultraviolettivalon läsnäollessa fotoinitiaattorin avulla.

Sopivia terminaalisesti tyydyttämättömiä polyeenikomponentteja voidaan valmistaa mistä tahansa markkinoilla olevista polyoksietyleneistä ja allyylihalideista hyvin tunnetun Williamson-eetterisynteesimenetelmän avulla tai millä tahansa muulla orgaanisella synteesimenetelmällä, joka tuottaa kaavan



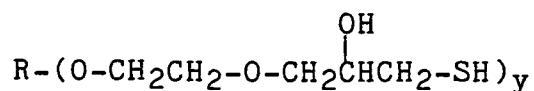
mukaisen allyylieetterirakenteen, jossa $x \geq 2$ ja R on polyoksietyleni; lisäksi sopivia terminaalisesti tyydyttämättömiä polyeenejä voidaan saada aikaan vinyylieetterisynteetillä, jolloin saadaan kaavan



mukainen rakenne, jossa $x \geq 2$ ja R = polyoksietyleni.

Eräs sopiva polyeenikomponentti on molekyylipainoltaan noin 1 000 olevan trifunktionaalisen polyoksietyleenin allylieetteri.

Sopivia polytiolikomponentteja voidaan valmistaa US-patentissa 3 258 495 ja US-patentissa 3 278 496 esitetyllä tavalla. Tässä käytetyt toivotut polytiolit käsittävät kaavan:



jossa $y \geq 2$ ja R = polyoksietyleni.

Eräs edullinen polytiolikomponentti on molekyylipainoltaan noin 1 000 olevan trifunktionaalisen polyoksietyleenin yllä esitetty tioli-päätteinen rakenne.

Sopivat fotoinitiaattorit ovat hyvin tunnettuja tekniikan tasolla ja niihin kuuluvat joko itsenäisesti tai yhdistelmänä bentsofenoni, asetofenoni(t), dibentsosuberoni, 1-hydroksisyskloheksyylifenyli-ketoni, bentsoiini-isopropyylieetteri.

Tässä keksinnössä edullisia fotoinitiaattoreita ovat bentsoefenoni ja 1-hydroksisyskloheksyylifenyli-ketoni.

Edullisen energianlähteen muodostavat kaupallisesti saatavilla olevat ultraviolettivalolähteet.

Halutun äärettömän kolmidimensionaalisen polyoksietyleenipolytioeetteriverkoston aikaansaaminen edellyttää, että polyoksietyleenipolyeenin ja polyoksietyleenipolytiolin a yhteenlasketut funktionaalisuudet ovat suurempia kuin 4. Yleensä on edullista pitää polytiolin ja polyeeniin ekvivalenttisuhdetta noin arvossa 1 (1:1).

Käytetty fotoinitiaattorin määrä, joka perustuu yhdistettyjen polytiolin ja polyeenin kokonaispainoon, on noin 0,01 - noin 10 %, sopivimmin 0,5 - 2 %. Kuten alan ammattimiehelle on selvää, fotoinitiaattorin tasoa voidaan tietenkin vaihdella reaktionopeuden vaihtelemiseksi ja se voi myös vaikuttaa lopullisiin ominaisuuksiin.

Mikrohuokoisen, paisutetun, polytetrafluorieteeni (PTFE)-kalvon on todettu olevan erinomainen valupinta, jonka päälle voidaan valaa hyvin ohut, noin 3 mikronia ja vähän yli oleva päällyste laadultaan erittäin yhtäjaksoisena. Tunkeutuminen huokoiseen matriisiin on saatu aikaan ohjattavalla, teollisella tavalla puoliläpäisevän kalvon tuottamiseksi, jossa on tarvittu joustavuus halutun virtauksen ja erotustehokkuuden aikaansaamiseksi, jolloin PTFE-kalvo vastaa sekarakenteen riittävästä lujuudesta ja muista halutuista fysikaalisista ominaisuuksista.

Keksinnön mukaisesti hydrofiilinen kerros on edullisesti voimakkaasti tunkeutunut paisutettua PTFE:tä olevan hydrofobisen kerroksen huokoiseen rakenteeseen sen toisella pinnalla, jolloin hydrofiilinen kerros kiinnittyy mekaanisesti hydrofobiseen kerrokseen kovetettaessaan. Kun hydrofiilinen kerros on näin ankkuroitunut hydrofobiseen kerrokseen ja sijaitsee hydrofobisen kerroksen huokoisessa rakenteessa, on todettu, että hydrofiilisen kerroksen hydrofiilisyyttä voidaan onnistuneesti maksimoida säätämällä hydrofiilisen kerroksen kemia vaikuttamatta haitallisesti sovellutuksen vaatimiin fysikaalisiin ominaisuuksiin.

Ankkurointi suoritetaan kuviossa 6 esitetyllä tavalla jakamalla tai annostelemalla 38 tunnettu määrä hydrofiilistä

koostumusta virtaavan nesteen muodossa 45 suoraan joustavan mikrohuokoisen hydrofobisen kerroksen 4 päälle, jolloin nippitelojen 40, 42 aikaansaaman riittävän hydraulisen paineen avulla valmiste tunkeutuu voimakkaasti hydrofobisen kerroksen huokoiseen rakenteeseen ja impregnoi näin hydrofiilisen valmisteen hydrofobisen kerroksen toiseen pintaan.

Polyeenistä, polytiolista ja fotoinitiaattorista koostuvan nestemäisen koostumuksen 45 viskositeetti on hydraulisen paineen käyttökohdassa noin 100 cP - 4 000 cP, edullisesti noin 200 cP - 1 500 cP. Edullisesti, mutta ei välttämättä, koostumus on nestemäinen huoneenlämpötilassa.

Prosentteina ilmoitettuna hydrofiilisen kerroksen 6 tunkeutumisen syvyys (dp) hydrofobiseen kerrokseen 4 lasketaan hydrofobiseen kerrokseen tunkeutuneen hydrofiilisen kerroksen paksuuden (tp) ja hydrofiilisen kerroksen 6 kokonaispaksuuden (T) välisestä suhteesta kerrottuna 100:lla, so.

$$dp = \frac{tp}{T} \times 100$$

Penetraation halutun syvyyden tulisi olla yli noin 75 %, jolloin 100 % on optimi.

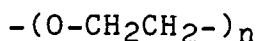
Kiinnitys varmistetaan kovettamalla yhtäjaksoinen hydrofiilinen koostumus valamisen jälkeen, kuvio 6, sopivimmin käyttämällä ultraviolettisäteilytystä 44, esim. keskipaine-elohopealampulla tavanomaisella tavalla. Muut valokemiallisen säteilytyksen menetelmät tai ne menetelmät, joita voidaan käyttää vapaiden radikaalien tuottamiseksi, ovat mahdollisia paitsi säteilytys, joka voisi samanaikaisesti vahingoittaa hydrofobista kerrosta.

Hydrofiilisen kerroksen ankkurointi hydrofobisen kerroksen matriisiin toteuttaa kalvon käyttötarkoitukseen vaaditut fyysikaaliset ominaisuudet, kuten, että se on fyysikaalisesti luja, joustava, kulutusta kestävä ja repäisylyja. Tämä ankkurointi mahdollistaa erittäin suuren liikkumisvapauden kor-

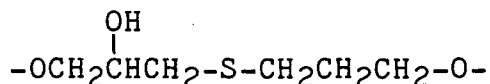
kean höyryn kuljetuksen omaavien tiheiden amorfisten polymeerien kemian säätämiseksi maksimaalisen virtauksen aikaansaamiseksi vaarantamatta fysikaalisia ominaisuuksia ja lopullisen kalvon käsittelyominaisuuksia.

Jos tämän keksinnön mukainen hydrofiilinen kerros ja hydrofobinen kerros eivät toimi sekarakenteena, vaan pikemminkin kahden kerroksen "laminaattina", ei päästä sekarakenteessa todettuihin tuloksiin. Erittäin hydrofiilista materiaalia oleva ei-penetroitu kerros, kun se on turvonnut vedestä, on alttiina jännityksille, halkeilulle ja hajoamiselle käyttöolosuhteissa tai joissakin tapauksissa se on yksinkertaisesti alttiina vedelle. Lopullisiin käyttötarkoituksiin riittävän fysikaalisen lujuuden omaava hydrofiilinen materiaali tai kahden kerroksen "laminaatti" alentaa merkittävästi kosteushöyryn läpäisyä koko kalvossa suhteessa yllä esitetyssä mikrohuokoisessa hydrofobisessa kerroksessa tapahtuvaan kosteushöyryn läpäisyyn.

Keksinnön mukaisesti valmistetulla puoliläpäisevällä yhdistelmäkalvolla on useita toivottuja ominaisuuksia. Selvin on vesihöyryn korkea läpäisyneopeus yhtäjaksoisen tiheän kalvon läpi, mikä johtuu siitä, että edullisessa hydrofiilisessä kerroksessa on hydrofiilisten funktionaalisten ryhmien maksimaalinen määrä. Näitä ryhmiä ovat



mutta myös edullisessa polytioetterissä



Tässä käytetyn kemian funktionaalisuus puoliläpäisevän kalvon hydrofiilisen osan edullisien sovellutusten kohdalla saa aikaan polyeetteri- tai polytioetterityyppisiä materiaaleja, jotka ovat kemiallisesti erittäin stabiileja, etenkin mitä tulee hydrolyysiin. Lisäksi etusijalla olevat puoliläpäisevät kalvot ovat liukenemattomia eivätkä ne kellastu.

Samoin lopullisen kovetetun hydrofiilisen kerroksen maksimaalinen hydrofiilisyys saadaan aikaan polymeerillä, joka on lukittu kokonaan amorfiseen laatuun kovettumisreaktiossa muodostuneella äärettömällä kolmidimensionaalisella verkostolla ja käytetyllä peruspolymeerillä, jonka lasisiirtymä on selvästi lopullisen sekarakenteisen puoliläpäisevän kalvon käyttölämpötilan alapuolella. Tässä käytettynä käsite amorfien pitoisuus tarkoittaa niitä makromolekyyliä, jotka ovat luonteeltaan ei-kiteisiä ja joilla ei ole selvästi määritettyä muotoa tai rakennetta.

Tämän keksinnön mukainen puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo voidaan valmistaa räätälintyönä hydrofiilisen kemian ja mikrohuokoisen hydrofobisen kerroksen avulla, niin että sillä on vaadittu vuo ja vaadittu erotustehokkuus. Kuten on hyvin tunnettua tekniikan tasolla, yhtäjaksoisen tiheän amorfisen polymeeriverkoston ristisidostiheys vaikuttaa näihin ominaisuuksiin. Mitä korkeampi ristisidosten tiheys yleensä on, sitä alhaisempi on vesihöyryn läpäisynopeus ja sitä suurempi erotuskyky. Esillä olevan keksinnön puitteissa uskotaan, että näitä parametrejä ei ohjaa pelkästään ristisidos molekyylitasolla, vaan myös mikroskooppisella tasolla hydrofobisen kerroksen huokoinen rakenne. Mitä tiiviimpi ja pienempi huokosrakenne on, sitä pienempi on hydrofiilisen kerroksen paisuminen ja samanaikaisesti vesihöyryn läpäisynopeus pienenee ja erotuskyky kasvaa.

Esityksen selkeyden ja selvyyden vuoksi on tässä viitattu vesihöyryn erotukseen vesipitoisesta liuoksesta, kuten sadevaatetyyppisessä käytössä. On kuitenkin selvää, että hydrofiilinen kerros kuljettaa nopeasti riittävän alhaisen molekyylipainon omaavia molekyylejä ja pystyy tarjoamaan vetyä vety-sidoksia varten, esimerkiksi alkoholeja, vetysulfideja, merkaptaneja, karboksyylihappoja, epäorgaanisia happoja, kloroformia ja aldehydejä varten. Lisäksi sekarakenteinen kalvo tarjoaa kaksi erotusmekanismia: sen, joka saadaan mikrohuokoisella kerroksella, ja sen, joka saadaan yhtäjaksoisella tiheällä amorfisella polymeerikerroksella,

ja se pystyy sellaisenaan useihin erotustoimintoihin, kuten mainittiin. Vuo voidaan saada aikaan yhdistelmäkalvon läpi jommalta kummalta puolelta ja siten voidaan kääntää erotusjärjestys, aivan kuten on toivotuinta käyttötarkoituksessa.

On ajateltu, että tämän keksinnön käytännön toteutuksessa voidaan käyttää muita mikrohuukoisia hydrofobisia rakenteita, esimerkiksi sellaisia, jotka on valmistettu koaguloimalla, venyttämällä, vaahdottamalla, syövyttämällä tai faasi-erottamalla poly(vinyylidikloridia), polyuretaania, polypropyleniä, polykarbonaattia, polystyreeniä, polyeteeniä, polyamidia, tai mitä tahansa menetelmää ja polymeeriä, joka saa aikaan yllä esitetyt hydrofobiset vaatimukset. Paisutettu, mikrohuukoinen polytetrafluorieteeni on edullinen.

Samoin on ajateltu, että tämän keksinnön käytännön toteutuksessa voidaan käyttää muita hydrofiilisiä materiaaleja, jotka täyttävät tässä esitetyt vaatimukset, esimerkiksi poly(vinyylialkoholilla), metakryyli- ja akryylihappojen homopolymeeriä ja kopolymeerejä, polyakryyliamideja, poly(vinyylipyridonia), poly(N-vinyylipyrrolidoneja), poly(maleiinihappoanhydridiä).

Seuraavat esimerkit havainnollistavat esillä olevaa keksintöä ja ne sisältävät tällä hetkellä parhaimman tunnetun tavon sen toteuttamiseksi. On kuitenkin korostettava, että tässä esitetyt esimerkit ovat vain havainnollistavia eikä tämä keksintö ole rajoitettu tässä esitettyihin yksityiskohtiin, koska yksityiskohtien muutokset ovat mahdollisia poikkeamatta keksinnön puitteista tai hengestä, kuten on selvää alan ammattimiehille.

Seuraavassa selitetään testejä, joita on käytetty vesihöyryn läpäisynopeuden (MVTR) mittaamiseen. Tässä on käytetty neljää perusmenetelmää MVTR:n mittaamiseen: kaksi ASTN-menetelmää ja kaksi muuta, alla esitettyä menetelmää. Testimenetelmien muunnelmät simuloivat erilaisia käyttöolosuhteita ja saavat aikaan laajemman perustan tämän keksinnön

mukaisen puoliläpäisevän yhdistelmäkalvon etujen ymmärtämiseksi.

1. MÄRKÄ MUUNNETTU SIKKATIIVIMENETELMÄ (MDM)

Kuviossa 1 esitetään testilaitte, jolla määritetään MVTR tässä märkänä MDM-menetelmänä esitetyn menetelmän mukaisesti. Tämä menetelmä soveltuu käytettäväksi sellaisten vedenpitävien materiaalien yhteydessä, jotka joutuvat kosketuksiin nestemäisen veden kanssa. Kaikissa tässä alla esitetyissä vaatimuksissa esitetyt MVTR-arvot ovat arvoja, jotka on määritetty tällä menetelmällä.

Menetelmässä noin 70 ml kaliumasetaatia ja tislattua vettä muodostamaan kyllästettyä suolaliuosta sijoitetaan 120 ml:n (4,5 unssin) polypropeenikuppiin 10, jonka sisäläpimitta suussa on 6,5 cm. Paisutettua PTFE:tä oleva kalvo 8, jonka Gurley-luku on 5,5 sekuntia, kuplapiste 185 kN/m^2 (26,8 psig), paksuus 25 mikrometriä ja paino 12 g/m^2 ja jota toimittaa W.L.Gore & Associates, Incorporated, Elkton, Maryland, U.S.A. tuotemerkillä PN 10300NA, kuumasaumataan kupin reunaan tiukan, tiiviin, mikrohuokoisen suolaliuosta sisältävän sulun aikaansaamiseksi. Testattava kalvo 2 asetetaan tiukasti läpiitaltaan 15 cm (6 tuumaa) olevan kirjontarenkaan 14 sisään ja sitä kellutetaan veden 16 pinnan päällä, jolloin hydrofiilinen pinta 6 on suorassa kosketuksessa veden kanssa. Vesikylpy-yksikkö varustetaan vaipalla lämpötilan lämpötilan säätöä varten ja se saa aikaan testiveden liikkeen varovaisen sekoituksen avulla. Kuppiyksikön säädetty ympäristö saadaan aikaan suljetun kärkitilan avulla kylvyn veden yläpuolella. Koko laite on säädetty $23 \pm 0,1^\circ\text{C}$:seen käyttämällä lämpötilasäädettyä tilaa ja vesikiertokylpyä. Kun kalvon on annettu tulla tasapainoon veden kanssa 15 minuutin kuluessa, kuppiyksikkö punnitaan lähimpään 0,001 g:aan ja sijoitetaan ylösalaisin kelluntayksikön keskiosan päälle, kuten on esitetty kuviossa 1.

Veden kuljetus saadaan aikaan veden 16 ja kyllästetyn liuoksen välisellä käyttövoimalla, jolloin vesi virtaa diffuusion

avulla kuviossa 1 nuolilla esitetyssä suunnassa. Näytettä testataan 15 minuutin ajan ja sitten kuppiyksikkö poistetaan ja punnitaan jälleen lähimmän 0,001 g:n tarkkuudella.

Näytteen MVTR lasketaan kuppiyksikön painon lisäyksestä ja esitetään g/vettä näytteen pinta-alan neliömetriä kohden/24 tuntia.

2. KUIVA MUUNNETTU SIKKATIIVITESTI (MDM)

Testilaitte, jolla määritetään MVTR tässä kuivana MDM-menetelmänä esitetyn menetelmän mukaisesti, on esitetty kuviossa 2. Tämä menetelmä saa aikaan korkean suhteellisen kosteuden kosketuksissa näytteen kanssa ilman suoraa nestekosketusta yhdistelmäkalvon kanssa.

Menetelmä on samankaltainen kuin MDM-menetelmä ja siinä käytetään samaa kuppiyksikköä kuten edellä on esitetty. Paisutettua PTFE:tä oleva kalvo 8, tuotemerkki PN 10300NA, kuten edellä on esitetty, asennetaan tiukasti 15 cm:n (6 tuumaa) kokoiseen kirjontarenkaaseen 14 ja sitä kellutetaan veden 16 pinnalla. Sekarakenteinen kalvo 2 asennetaan tiukasti läpimitaltaan 8 cm (kolme tuumaa) olevaan kirjontarenkaaseen 18, jolloin hydrofiilinen pinta 6 on suunnattu alaspäin kelluvan PTFE-kalvon pinnalla.

Testi käynnistetään ja MVTR lasketaan kuppiyksikön painon kasvun mukaisesti, kuten on esitetty määrässä MDM-menetelmässä.

3. ASTM EW 96-80BW KÄÄNTEINEN VESIMENETELMÄ

Kuvio 3 esittää testiyksikön MVTR:n määrittämiseksi menetelmän mukaisesti, jota seuraavassa nimitetään käänteiseksi vesimenetelmäksi ja joka on esitetty yksityiskohtaisesti standardissa ASTM for Water Transmission of Materials, ASTM EW 96-80BW.

Näyte kiinnitetään kiinnittimellä 26 Thwing-Albert Vapometer Cup-laitteeseen 10, joka on valmistettu tätä testimenetelmää varten ja edellä täytetty 2,5 cm:n (tuuman) korkeuteen tislattua vettä 30, jolloin hydrofiilinen pinta 6 on asennettu kupin sisäosaan päin. Koko kuppiyksikkö punnitaan sitten lähimpään 0,01 g:aan, käännetään ja sijoitetaan aukon reunan 22 päälle, joka on järjestetty kuppia varten Controlled Air Flow Vapour Test Chamber-laitteeseen 20, jota toimittaa W.L.Gore & Associates, Incorporated.

Kammio 20 tuottaa vapaasti virtaavan ilman nopeuden 24, joka on $2,8 \pm 0,25$ m/s (550 FPM $\pm$ 50 FPM) mitattuna 5 cm (kaksi tuumaa) näytteestä ja vähintään 5 cm (kaksi tuumaa) mistä tahansa kanavan pinnasta. Koko kammio sijoitetaan sitten tilaan, joka on kontrolloitu $23 \pm 1^\circ\text{C}$:seen ja $50 \pm 2\%$:n suhteellisen kosteuteen ja jossa esiintyy käyttövoima esitetysissä suunnassa. Näytettä testataan 2 tunnin ajan, minkä jälkeen kuppiyksikkö poistetaan ja punnitaan jälleen 0,01 g:n tarkkuudella.

Näytteen MVTR lasketaan kuppiyksikön painohäviöstä ja ilmaistaan g:na/vettä/näytteen pinta-alan $\text{m}^2/24$ tuntia.

4. ASTM EW 96-80B PYSTYSUORA VESIMENETELMÄ

Kuvio 4 esittää testiyksikön MVTR:n määrittämiseksi menetelmän mukaisesti, jota kutsutaan tässä pystysuoraksi vesimenetelmäksi ja joka on esitetty yksityiskohtaisesti standardissa ASTM for Water Transmission of Materials, ASTM EW 96-80B.

Näyte asennetaan samalla tavalla kuin käännetyissä vesimenetelmässä, jossa kuppi 10 on täytetty tislattulla vedellä 30, jättämällä 1,9 cm:n (0,75 tuuman) ilmaväli 28 veden 30 pinnan ja sekarakenteisen näytteen 2 väliin. Kuppiyksikkö punnitaan lähimpään 0,01 g:aan ja sijoitetaan pystyyn Controlled Air Flow Test-Chamber-laitteen 20 reunan 22 päälle, joka laite on samanlainen kuin edellä on esitetty. Vesihöyryn siirtyminen näytteen läpi on kuviossa 4 esitettyssä suunnassa

ja tässä rakenteessa se on rajoitettu liikkumattoman ilman tilalla 28 arvioituun $1.000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{n} \cdot 24 \text{ tuntia}$ MVTR-ylärajaan. Näytettä testataan 24 tunnin ajan. MVTR lasketaan kuppiyksikön painohäviöstä ja se ilmaistaan $\text{g:na vettä/näytteen pinta-alan m}^2/24 \text{ tuntia}$.

Yleisesti tämän keksinnön mukaisen sekarakenteisen kalvon valmistusmenetelmä on kuten kuviossa 6 on esitetty, missä nestemäinen valmiste 45, joka muodostaa sekarakenteen hydrofiilisen kerroksen, joka sisältää erityisen polyeenin ja polytiolin yhdessä fotoinitiaattorin kanssa, mitataan jakolaitteesta 38 (joka voi olla syväpainotela) kumitelan 40 pinnalle ja siten saatetaan hydrofobisen huokoisen kiinteän kerroksen 4 päälle, siirretään esitettyjen nuolien suunnassa halutun paksuisen nestemäisen kerroksen muodostamiseksi. Nippitelojen 40 ja 42 välissä tuotettu hydraulinen paine pakottaa tämän nesteen hydrofobisen kerroksen 4 huokosiin. Hydrofobinen kalvo 4, johon on tunkeutunut nestemäinen valmiste 45, kuljetetaan sitten kammion 44 läpi ja pinta, jonka päällä on nestemäinen valmiste, altistetaan säteilylle lampuilla 50 nestemäisen valmisteen kovettamiseksi kiinteäksi yhtäjaksoiseksi hydrofiiliseksi kerrokseksi. Näin muodostetulle sekarakenteiselle kalvolle 2 on tunnusomaista kiinteä hydrofiilinen kerros 6, jonka paksuus on (T) ja joka on tunkeutunut hydrofobiseen kerrokseen 4 penetraatiopaksuudelle (tp), kuten on esitetty yksityiskohtaisesti kuviossa 5. Kuvio 6A esittää viimeisteltyä sekarakennetta 2, joka on sopivimmin ohjattu kylvyn 54 läpi, jossa on 3 % H_2O_2 :a vedessä, määrättyjen jäämähajujen eliminoimiseksi olennaisesti, minkä jälkeen se kuivataan tavanomaisella tavalla, jota ei ole tässä esitetty.

ESIMERKKI 1

Polyeenin synteesi suoritettiin Williamson-eetteri-menetelmällä. Reaktio suoritettiin yhden litran nelikaulaisessa vesivaipalla varustetussa reaktioastiassa, jossa oli sekoitin,

lauhdutin, lisäyssuppila ja termoelementti, sekä johon johdettiin typpikaasua. 46,8 g (1,18 ekvivalenttia) teknillistä höytäleistä NaOH:ta sijoitettiin reaktiokattilaan, sitten lisättiin 300 g (0,90 ekvivalenttia) polyoksietyleniä, jonka keskimääräinen funktionaalisuus oli 3 ja jonka molekyylipaino oli noin 1 000.

Koko reaktioyksikkö puhdistettiin lyhyesti typellä ja sitten lähtöaineita sekoitettiin ja niiden annetaan reagoida tunnin ajan suunnilleen huoneenlämpötilassa. Näin muodostettuun natriumalkoksidiin lisättiin lisäyssuppilon kautta 89,5 g allyylikloridia ja pidettiin samalla reaktiolämpötila alle 28°C:ssa kontrolloimalla allyylikloridin lisäysnopeutta ja jäädyttämällä vaippa-astiaa. Allyylikloridin lisäyksen jälkeen reaktioseosta sekoitettiin 17 tuntia. Lämpötilaa pidettiin 28°C:ssa tänä aikana, ja sekoitus suoritettiin typpikerroksen alla.

Puhdistus suoritettiin vakuumistrippaamalla allyylikloridi reaktiokattilasta, dekantoimalla polyeenituote laskeutuneista kiintoaineista ja suodattamalla seos tämän jälkeen jäljellä olevien kiintoaineiden poistamiseksi. Polyeenituotetta analysoitiin C^{13} -NMR:llä ja siinä todettiin polyeenihydrosifunktionaalisuuden muuntuneen 96 %:sesti allyylieetteriksi ja sen viskositeetti oli 85 cP 25°C:ssa.

Näin muodostettua polyeeniä kutsutaan seuraavassa polyeeni A:ksi ja se on tässä edullisena pidetty polyeeni.

ESIMERKKI 2

Esimerkin 1 kaltainen reaktio, jossa käytettiin polyoksietyleniä, jonka molekyylipaino oli suunnilleen 600 ja funktionaalisuus 2, tuotti 97 %:sesti muunnetun polyeenin, jonka viskositeetti oli noin 49 cP 25°C:ssa ja jota kutsutaan seuraavassa polyeeni B:ksi.

ESIMERKKI 3

Polyoksietyleenitioli saatiin Diamond Shamrock Corporationilta ja se oli valmistettu US-patentin 3 258 495 ja US-patentin 3 278 496 oppien mukaisesti samasta esimerkin 1 mukaisesta polyoksietyleenistä. Polytioli analysoitiin C^{13} -NMR:llä ja siinä esiintyi 86 %:n polyolihydroksifunktionalisuuden muunto merkaptani-funktionaalisuudeksi. Näin saadun polytiolin viskositeetti oli noin 1034 cP 25°C:ssa ja sitä kutsutaan seuraavassa polytioli C:ksi ja se on parhaimpana pidetty polytioli.

ESIMERKKI 4

Polytioli saatiin samasta polyoksietyleenistä, jota käytettiin esimerkissä 2, esimerkissä 3 esitetyllä tavalla. Polytioli muunnettiin 70 %:sesti, sen viskositeetti oli noin 6450 cP 25°C:ssa ja sitä kutsutaan seuraavassa polytioli D:ksi.

ESIMERKKI 5

6,1 g (2 %) bentsofenonia kuumennettiin 50°C:seen ja sitten se lisättiin lämpimänä 152 g:aan polyeeniä A ja 151 g:aan polytiolia C huoneenlämpötilassa. Koko liuosta sekoitettiin ja sen viskositeetiksi todettiin noin 258 cP 25°C:ssa ja sitä kutsutaan tämän jälkeen koostumus E:ksi.

ESIMERKKI 6

Samat määrät bentsofenonia ja 1-hydroksisyykloheksyyli-fenyyliketonia lisättiin dekantterilasiin, niitä kuumennettiin ja sekoitettiin liuoksen aikaansaamiseksi. 11,4 g tätä seosta lisättiin sitten 285 g:aan polyeeni A:ta ja 284 g:aan polytioli C:tä. Koko liuosta sekoitettiin, sen viskositeetiksi todettiin 269 cP 25°C:ssa ja sitä kutsutaan tämän jälkeen koostumus F:ksi ja se on parhaimpana pidetty kovetettava koostumus.

ESIMERKKI 7

11,0 g 50 %:sta bentsofenonin ja 1-hydroksisykloheksyyli-fenyyliketonin seosta lisättiin 285 g:aan polyeeni A:ta ja 164 g:aan polytioli D:tä esimerkin 6 mukaisesti. Tätä seosta, jonka viskositeetti on noin 343 cP 25°C:ssa, kutsutaan tämän jälkeen koostumus C:ksi.

ESIMERKKI 8

10,1 g 50 %:sta bentsofenonin ja 1-sykloheksyyli-fenyyliketonin seosta lisättiin 83 g:aan triallyyliisosyanuraattia ja 420 g:aan polytioli C:tä. Tätä seosta, jonka viskositeetti oli noin 677 cP 25°C:ssa, kutsutaan tämän jälkeen koostumus H:ksi. Valmiste H:n polyeeni ei ole hydrofiilinen.

ESIMERKKI 9

8,7 g 50 %:sta bentsofenonin ja 1-sykloheksyyli-fenyyliketonin seosta lisättiin 83 g:aan triallyyliisosyanuraattia ja 352 g:aan polytioli D:tä. Tätä seosta, jonka viskositeetti oli noin 415 cP 25°C:ssa, kutsutaan tämän jälkeen koostumus I:ksi.

ESIMERKKI 10A

10,8 g 50 %:sta bentsofenonin ja 1-hydroksisykloheksyyli-fenyyliketonin seosta lisätään 255 g:aan polyeeni B:tä ja 284 g:aan polytioli C:tä. Tätä seosta, jonka viskositeetti oli noin 213 cP 25°C:ssa, kutsutaan tämän jälkeen koostumus J:ksi.

ESIMERKKI 10B

8,7 g 50 %:sta bentsofenonin ja 1-hydroksisykloheksyyli-fenyyliketonin seosta lisättiin 255 g:aan polyeeni B:tä ja 264 g:aan polytioli D:tä. Tätä seosta, jonka viskositeetti

oli noin 222 cP 25°C:ssa, kutsutaan tämän jälkeen koostumus K:ksi.

ESIMERKKI 11

Valmiste F:ää annosteltiin Thiokol-kumitelalle käyttämällä syväpainotelaa yhtäjaksoisen halutun määräisen nestemäisen kerroksen aikaansaamiseksi. Kumitelan ja tukitelan välissä tuotettu hydraulinen paine säädettiin ajamaan valmiste paisutetun PTFE-kalvon matriisiin, jota kalvoa valmistaa W.L. Gore & Associates, Incorporated, tuotenimitys PN 11124Na, ja jonka Gurley-luku on 4,8 sekuntia, kuplapiste 162 kN/m² (23,5 psig), paksuus 37,5 mikrometriä, leveys 1,67 m ja paino 15,8 g/m². Kalvo, jonka rakenteeseen valmiste oli tunkeutunut, kuljetettiin sitten nopeudella 0,15 m/s (30 FPM) keskipaine-elohopeahöyrylampun kahden ryhmän läpi, jotka olivat 118 watin/juoksusenttimetri (300 watin/juoksutuuma) UV-lamppujen, nestemäisen valmisteen kovettumisen aikaansaamiseksi kiinteäksi, yhtäjaksoiseksi hydrofiiliseksi kerrokseksi. Näin muodostettu sekarakenteinen kalvo tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) ja siinä todettiin hydrofiilinen kerros, jonka paksuus (T) oli 9,5 mikrometriä ja jonka tunkeutumispaksuus (tp) oli 9,5 mikrometriä, kuten on esitetty kuviossa 5.

ESIMERKKI 12

Esimerkin 11 mukaista yhdistelmäkalvoa testattiin MVTR:n suhteen edellä esitetyillä 4 menetelmällä ja verrattiin yksinään käytettyyn hydrofobiseen kerrokseen ja kerrostettuun tuotteeseen, joka oli valmistettu US-patentin 4 194 041 oppien mukaisesti.

<u>MVTR</u>	Paisutettu PTFE <u>PN 11124NA</u>	US-patentin <u>4 194 041</u> kerrostettu tuote	Puoliläpäisevä yhdistelmä- <u>kalvo</u>
MÄRKÄ MDM (MVTR, kuten esitetty)	127 356	62 997	154 359
KUIVA MDM	91 512	20 613	62 665
PYSTYSUORA VESIMENETELMÄ	1 023	799	971
KÄÄNNETTY VESIMENETELMÄ	12 086	12 125	13 846

ESIMERKKI 13

Koostumukset E, G, H, I, J ja K valmistettiin esimerkissä 11 esitetyllä tavalla esimerkin 11 mukaisesta paisutetusta PTFE-kalvosta, PN 11124NA, jonka Gurley-luku oli 4,8 sekuntia, kuplapiste 145 kN/m^2 (21,1 psig), paksuus 50 mikrometriä ja paino $18,9 \text{ g/m}^2$ ja märkä MDM MVTR $122\,975 \text{ g/m}^2$ 24 tuntia. Näiden puoliläpäisevien yhdistelmäkalvojen ominaisuudet olivat seuraavat:

Valmiste	<u>E</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>
(T)	14,5	17,3	15,4	20,4	18,2	30,0
(tp)	14,5	17,3	15,4	20,4	18,2	30,0
MÄRKÄ MDM						
(MVTR, kuten esitetty)	162 853	167 842	118 921	181 085	177 535	185 737
KUIVA MDM	50 760	53 985	27 571	37 278	47 736	70 028

ESIMERKKI 14

Koostumusta F jatkokäsiteltiin esimerkissä 11 esitetyllä tavalla paisutetun PTFE-kalvon kanssa, jonka tuotenimitys oli CH224-211, Gurley-luku 4,4 sekuntia, kuplapiste 169 kN/m² (24,5 psig), paksuus 47,5 mikrometriä, leveys 1,67 m, paino 18,9 g/m² ja märkä MDM 119 832 g/m² · 24 tuntia. Tässä esitettyä yhdistelmäkalvoa tutkittiin SEM:llä ja siinä oli hydrofiilinen kerros, jonka paksuus (T) oli 17,3 mikrometriä ja tunkeutumispaksuus (tp) 17,3 mikrometriä ja jonka märkä MDM oli 173 622 g/m² · 24 tuntia.

ESIMERKKI 15

Koostumusta F jatkokäsiteltiin esimerkissä 11 esitetyllä tavalla paisutetun sintraamattoman PTFE-kalvon kanssa, PN 11316NA, jonka Gurley-luku oli 350 sekuntia, kuplapiste 324 kN/m² (47 psig), paksuus 1,0 x 10⁵ mikrometriä, leveys 0,44 m, paino 77,7 g/m² ja märkä MDM 26 993 g/m² · 24 tuntia. Tässä esitettyä yhdistelmäkalvoa tutkittiin SEM:llä ja siinä todettiin hydrofiilinen kerros, jonka paksuus (T) oli 25,0 mikrometriä ja penetraatiopaksuus (tp) 22,8 mikrometriä ja jonka märkä MDM oli 30 479 g/m² · 24 tuntia.

ESIMERKKI 16

Koostumusta F jatkokäsiteltiin esimerkissä 11 esitetyllä tavalla paisutetun PTFE-kalvon PN 10300NA kanssa, jonka Gurley-luku oli 4,6 sekuntia, kuplapiste 174 kN/m^2 (35,3 psig), paksuus 23,8 mikrometriä, leveys 1,67 m ja paino $12,0 \text{ g/m}^2$ ja jonka MDM oli $152 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ tuntia}$. Tässä esitettyä sekarakenteista kalvoa tutkittiin SEM:llä ja siinä todettiin hydrofiilinen kerros, jonka paksuus (T) oli 14,5 mikrometriä ja jonka penetraatiopaksuus (tp) oli 14,5 mikrometriä ja jonka märkä MDM oli $193 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ tuntia}$.

ESIMERKKI 17

Kolmikerroksinen laminaatti valmistettiin ja se koostui esimerkin 16 mukaisesta yhdistelmäkalvosta. Tätä yhdistelmäkalvoa tutkittiin SEM:llä ja siinä todettiin hydrofiilinen kerros, jonka paksuus (T) oli lähes 13 mikrometriä ja jonka penetraatiopaksuus (tp) oli noin 13 mikrometriä ja sen märkä MDM oli $113 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ tuntia}$. Yhdistelmäkalvo sovitettiin sandwich-maisesti painoltaan noin 95 g/m^2 (2,8 unssia/jaardi) olevan nailoni-Taslite ulkovaippakudoksen ja painoltaan noin 51 g/m^2 (1,5 unssia/jaardi) olevan sisätrikookudoksen väliin. Kerrokset liimattiin yhteen liimalla, joka levitettiin täpläkuviolla, niin ettei se sulkenut sisäänsä enempää kuin puolet kummankaan puolen kalvopinta-alasta. Laminaatin vaippapuolta käsiteltiin sitten vettä hylkivällä aineella.

15 cm:n (kuuden tuuman) neliömäinen näyte tästä laminaatista ommeltiin sitten kahden T-paidan selkäosaan. Kumpaakin T-paitaa pidettiin viiden päivän ajan kaikkiaan noin neljän hölkkätunnin ajan niiden altistamiseksi hikoilulle. T-paitoja piti kaksi henkilöä, joilla ennestään oli kokemusta kontaminaatiosta johtuvan vedenpitävyyden menetyksestä $\frac{1}{2}$ - 1 tunnin hölkkämisen jälkeen käytettäessä laminaatti, joka sisälsi yksinään mikrohuokoista PTFE:tä olevan kerroksen.

Jokaisen hikoilualtistustunnin jälkeen näytteet tutkittiin vuodon suhteen 76 cm:n (30 tuuman) hydrostaattisen vesipylvään avulla kolmen minuutin ajan, kuten on esitetty julkaisussa FED-STD-191, menetelmä 5516. Kummassakaan testiin alistetuissa näytteessä ei todettu vuotoa, mikä osoitti sen, että hydrofobinen kerros ei ollut kontaminoitunut. Samoin hydrofobinen kerros pysyi valkoisena ja läpikuultamattomana. Jos se olisi kontaminoitunut, sen voisi olettaa näyttävän kirkkaalta. Koe keskeytettiin noin viiden altistustunnin jälkeen.

ESIMERKKI 18

Tämän keksinnön mukaisesta sekarakenteesta riippumattoman hydrofiilisen kerroksen MVTR:n testaamiseksi koostumuksen F kalvo, joka oli noin 250 mikrometriä paksu, valettiin käsin polyesterikalvolle. Valmiste kovetettiin säteilyttämällä sitä 100 watin keskittämättömällä UV-valolähteellä noin kahden minuutin ajan. Hieman tarttuneen kovettuneen hydrofiilisen kerroksen poistamiseksi polyesteristä hydrofiilinen kerros kostutettiin vedellä. Kun hydrofiilinen kerros turposi heti, esiintyi jännityksiä, jotka aiheuttivat hydrofiilisesä kalvossa halkeilua ja kirjaimellisesti hajottivat sen välittömästi lukuisiksi kappaleiksi.

ESIMERKKI 19

Kuusi laminaattia valmistettiin samanaikaisesti vastaavalla tavalla kuin esimerkin 17 laminaatti, mutta niissä ei kuitenkaan käytetty vettä hylkivää ainetta.

Eri laminaatit olivat sekä kaksikerroksisia (so. ilman neulekudosta) että kolmikerroksisia (so. varustettuna neulekudoksella) Antron-laminaatteja, jotka oli valmistettu sekä pelkästään hydrofobisesta kerroksesta että US-patentin 4 194 041 oppien mukaisesti valmistetusta kerrostetusta tuotteesta ja tämän keksinnön mukaisesta yhdistelmäkalvosta.

Yhdistelmäkalvoa tutkittiin SEM:llä ja siinä oli hydrofiilinen kerros, jonka paksuus (T) oli 12,7 mikrometriä ja penetraatiopaksuus (tp) oli 8,2 mikrometriä ja sen märkä MDM oli 108 057. Nämä laminaatit on esitetty taulukossa. Laminaatteja testattiin MVTR:n suhteen neljällä edellä esitetyllä menetelmällä.

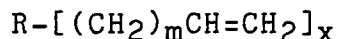
LAMINAATTI:	L	M	N	O	P	Q
VAIPPAKUDOS:	<---58 g/m ² (1,7 unssia/jaardi) Antron-neule --->					
KALVO:	Paisutettu PTFE PN 11124NA	US-patentin 4 194 041 mukainen kerrostettu tuote	Sekarakenteinen puoliläpäisevä kalvo			
NEULEKUDOS:	Kaksi- kerroksinen	Kolmi- kerroksinen	Kaksi- kerroksinen	Kolmi- kerroksinen	Kaksi- kerroksinen	Kolmi- kerroksinen
MVTR-TESTI*						
MÄRKÄ MDM	34 920	24 114	29 858	17 445	34 943	35 530
KUIVA MDM	29 376	14 178	15 911	5 779	27 074	13 455
PYSTYSUORA VESIMENETELMÄ	1 258	1 206	867	732	1 159	1 027
KÄNNETTY VESIMENETELMÄ	6 552	6 102	7 353	4 537	7 921	8 155

*Yksiköt: g/m² · 24 tuntia

Patenttivaatimukset:

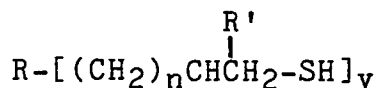
1. Silloittuva kemiallinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää

(a) terminaalisesti tyydyttämättömän kaavan



mukaisen polyeenikomponentin, jossa kaavassa $m = 0$ tai 1 ja $x \geq 2$,

(b) kaavan



mukaisen polytiolikomponentin, jossa $n = 0$ tai 1 ,
 $R' = H$ tai OH ja $y \geq 2$;

(c) vapaaradikaali-initiaattorin,

jolloin x ja y eivät ole molemmat $= 2$ ja vähintään yksi R on polyoksietyleni ja toinen R voi olla polyoksietyleni tai polyvalenssinen osa, joka on vapaa hydrolyyttisesti herkistä funktionaalisista ryhmistä ja muista hiili-hiili-tyydyttämättömistä tai tioli-funktionaalisista ryhmistä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sillottuva kemiallinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään 40 paino-% polyoksietyleniä.

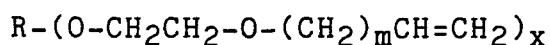
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen silloittuva kemiallinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään 60 paino-% polyoksietyleniä

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen silloittuva kemiallinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään 80 paino-% polyoksietyleniä.

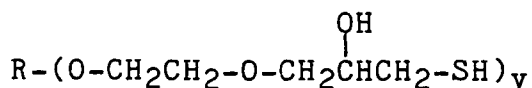
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen silloittuva kemiallinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että molemmat R' -tähteet merkitsevät polyoksietyleniä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen silloittuva kemiallinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että toinen R on polyoksietyleni ja toinen R on isosyanuraatti, polyoksipropyleeni, poly(tetrametyleenioksidi), pentaerytrioli, silikaatti, dietyylieetteri tai glyseroli.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen silloittuva kemiallinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että polyeenikomponentti on terminaalisesti tyydyttämätön kaavan



mukainen polyeetteri ja polytiolikomponentti on kaavan



mukainen polyeetteri, joissa kaavoissa R = polyoksietyleni ja m, x ja y merkitsevät samaa kuin patenttivaatimuksessa 1.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen silloittuva kemiallinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että polyoksietyleenin molekyylipaino on 600 - 1 500.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen silloittuva kemiallinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on valokemiallisesti kovetettavissa ja sisältää yhden tai useamman fotoinitiaattorin, joka on bentsofenoni, jokin asetofenoni, dibentsosuberoni, 1-hydroksisykloheksyylifenyylketoni tai bentsoiini-isopropyylieetteri.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen valokemiallisesti kovetettava kemiallinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että fotoinitiaattori on bentsofenonin ja 1-hydroksisykloheksyylifenyylketonin yhdistelmä.

11. Menetelmä joustavan, kerrostetun puoliläpäisevän yhdistelmäkalvon valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

(a) muodostetaan joustava kerros mikrohuokoisesta

- hydrofobisesta materiaalista, jossa vesihöyryn läpäisy nopeus on yli $10\ 000\ \text{g/m}^2 \cdot 24\ \text{tuntia}$ ja etenevä polaarisen nesteen reunakulma on yli 90° ,
- (b) valetaan jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen silloitettava koostumus yhtäjaksoisen kerroksen muodostamiseksi suoraan mikrohuokoisen hydrofobisen kerroksen päälle, jolloin silloitettava koostumuksen reologia on sellainen, että kohdistettaessa riittävä hydraulinen paine saadaan aikaan valmisteen ohjattava tunkeutuminen mikrohuokoiseen hydrofobiseen kerrokseen,
 - (c) kohdistetaan mainittu hydraulinen paine,
 - (d) kovetetaan tämän jälkeen silloitettava koostumus yhtäjaksoisen kiinteän polymeerisen hydrofiilisen kerroksen muodostamiseksi, joka on impregnoitu jossakin määrin mikrohuokoisen hydrofobisen kerroksen huokosiin, jolloin mainitussa yhdistelmäkalvossa vesihöyryn läpäisy nopeus on yli $80\ \%$ mainitun, yksinään käytetyn hydrofobisen kerroksen läpäisy nopeudesta.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että hydrofobinen mikrohuokoinen materiaali on polytetrafluorieteeniä, polypropeeniä, poly(vinyylidikloridia), polyuretaania, polykarbonaattia, polystyreeniä, polyeteeniä tai polyamidia.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että hydrofobinen mikrohuokoinen materiaali on paisutettua, mikrohuokoista polytetrafluorieteeniä.

14. Joustava, kerrostettu puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo, t u n n e t t u

- (a) joustavasta kalvosta, joka on mikrohuokoista hydrofobista materiaalia, jossa vesihöyryn läpäisy nopeus on yli $10\ 000\ \text{g/m}^2 \cdot 24\ \text{tuntia}$, ja etenevä veden reunakulma on yli 90° , ja
- (b) yhtäjaksoisesta, hydrofiilisestä kerroksesta, joka

on tunkeutunut jossakin määrin hydrofobisen kerroksen pintaan ja kiinnitetty siihen, jolloin yhdistelmäkalvossa vesihöyryn läpäisy nopeus on yli 80 % läpäisy nopeudesta yksinään käytetyssä hydrofobisessa materiaalissa.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo, t u n n e t t u siitä, että vesihöyryn läpäisy nopeus siinä on suurempi kuin läpäisy nopeus yksinään käytetyssä hydrofobisessa materiaalissa.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo, t u n n e t t u siitä, että vesihöyryn läpäisy nopeus siinä on yli 130 % vesihöyryn läpäisy nopeudesta yksinään käytetyssä hydrofobisessa materiaalissa.

17. Patenttivaatimuksen 14 - 16 mukainen puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo, t u n n e t t u siitä, että mikrohuokoinen hydrofobinen materiaali on polytetrafluorieteeniä, polypropeeniä, poly(vinyylikloridia), polyuretaania, polykarbonaattia, polystyreeniä, polyeteeniä tai polyamidia.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen puoliläpäisevä yhdistelmäkalvo, t u n n e t t u siitä, että hydrofobinen materiaali on paisutettua, mikrohuukoista polytetrafluorieteeniä.

19. Jonkin patenttivaatimuksen 14- 18 mukainen puoliläpäisevä kalvo, t u n n e t t u siitä, että hydrofiilinen kerros on olennaisesti hajutonta kiinteää polyeetteripolytioeetteriä, joka käsittää ketjupidennetyn vapaaradikaali reaktiotuotteen, joka koostuu jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisesta silloitettavasta kemiallisesta koostumuksesta ja sopivasta energialähteestä.

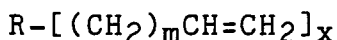
20. Jonkin patenttivaatimuksen 14 - 19 mukainen puoliläpäisevä kalvo, t u n n e t t u siitä, että hydrofiilinen kerros ei päästä ilmaa lävitseen.

21. Jonkin patenttivaatimuksen 14 - 20 mukainen puoli-läpäisevä yhdistelmäkalvo, t u n n e t t u ainakin yhdestä ylimääräisestä tekstiilikerroksesta, joka on kiinnitetty ainakin sen yhteen pintaan ja on kiinnitetty siihen laminaat-tina.

22. Menetelmä alhaisen molekyylipainon omaavien molekyylien erottamiseksi, jotka pystyvät tarjoamaan vedyn vetysidosta varten, t u n n e t t u siitä, että mainitut molekyylit kuljetetaan jonkin patenttivaatimuksen 14 - 21 mukaisen puo-liläpäisevän yhdistelmäkalvon läpi.

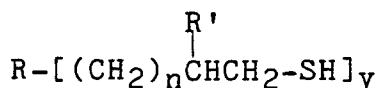
23. Synteettinen polymeeri, joka käsittää olennaisesti ha-juttoman kiinteän polyeetteripolytioeetterin, t u n n e t - t u siitä, että se käsittää ketjupidennetyn vapaaradikaali-reaktiotuotteen, joka koostuu

(a) terminaalisesti tyydyttämättömästä kaavan



mukaisesta polyeenistä, jossa kaavassa $m = 0$ tai 1 ja $x \geq 2$,

(b) kaavan



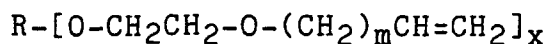
mukaisesta polyeenistä, jossa kaavassa $n = 0$ tai 1 , $R' = H$ tai OH ja $y \geq 2$,

(c) vapaan radikaalin initiaattorista ja

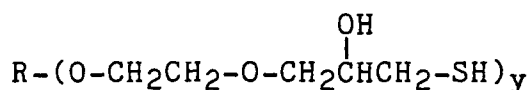
(d) sopivasta energialähteestä, jolloin ainakin toi-nen R on polyoksietyleni ja toinen R voi olla po-lyoksietyleni tai polyvalenssinen orgaaninen osa, joka on vapaa hydrolyyttisesti herkistä funktio-naalisista ryhmistä ja muista hiili-hiili-tyydyttämättömistä tai tioli-funktionaalisista ryhmistä.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen synteettinen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että molemmat tähteet R merkitsevät polyoksietyleniä.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen synteettinen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että polyeeni-komponentti on terminaalisesti tyydyttämätön, kaavan



mukainen polyeetteri ja polytiolikomponentti on kaavan



mukainen polyeetteri, joissa kaavoissa R on polyoksietyyleeni ja m, x ja y merkitsevät samaa kuin patenttivaatimuksessa 23.

26. Patenttivaatimuksen 23 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että polyoksietyleenin molekyylipaino on 600 - 1 500.

27. Patenttivaatimuksen 23 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että toinen R on polyoksietyyleeni ja toinen R on isosyanaatti, polyoksipropyleeni, poly(tetrametyleenioksidi), pentaerytritoli, silikaatti, dietyylieetteri tai glyseroli.

28. Patenttivaatimuksen 23 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se on valokemiallisesti kovetettavissa ja sisältää yhden tai useamman fotoinitiaattorin, joka on bentsofenoni, jokin asetofenoni, dibentsosuberoni, 1-hydroksisykloheksyyllifenyyliketoni tai bentsoiniisopropyylietteri.

29. Patenttivaatimuksen 28 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että fotoinitiaattori on bentsofenonin ja 1-hydroksisykloheksyyllifenyyliketonin yhdistelmä.

Fig. 2.

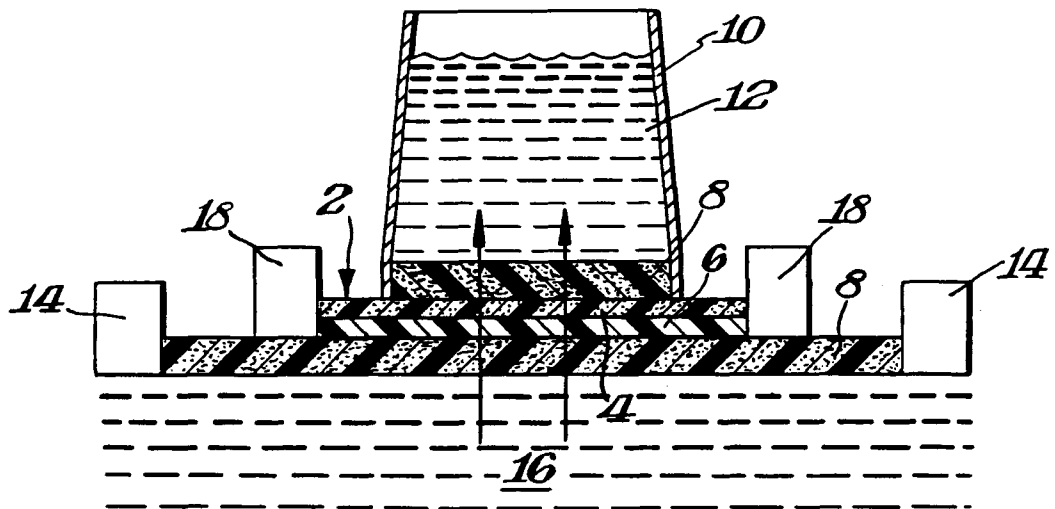


Fig. 1.

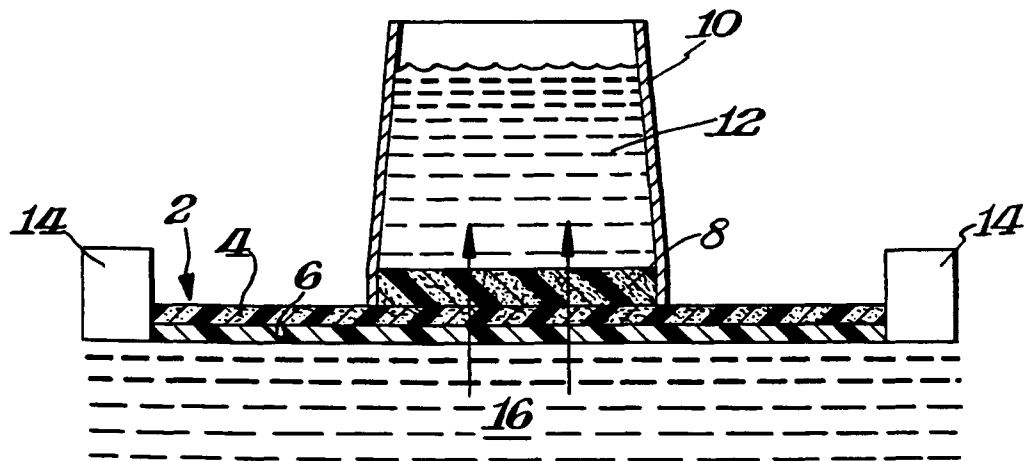


Fig. 3.

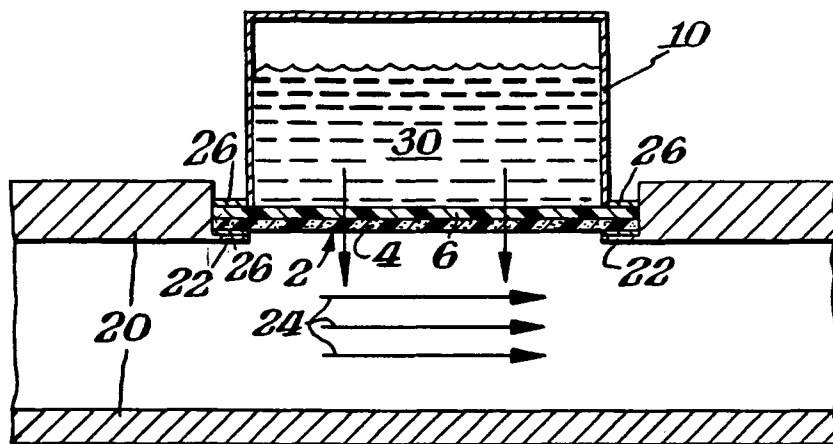


Fig. 4.

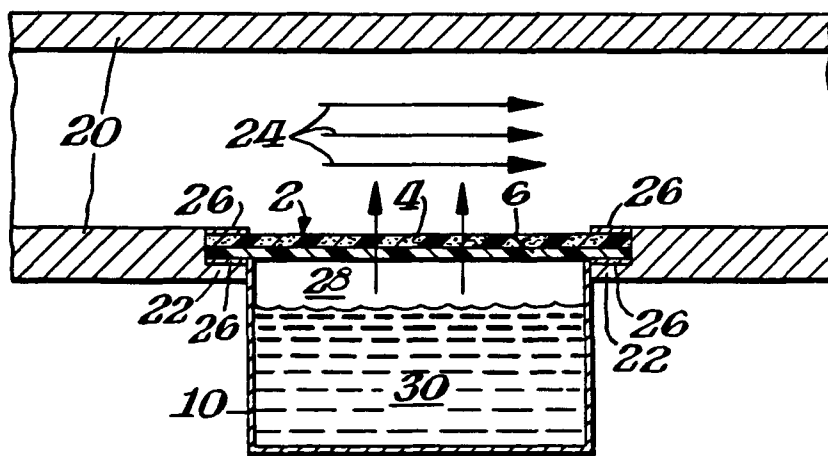
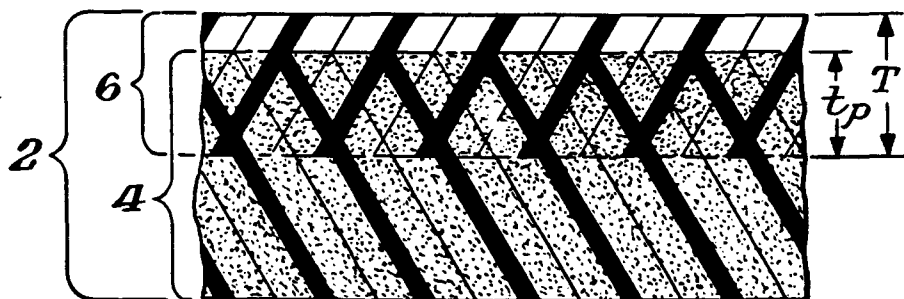
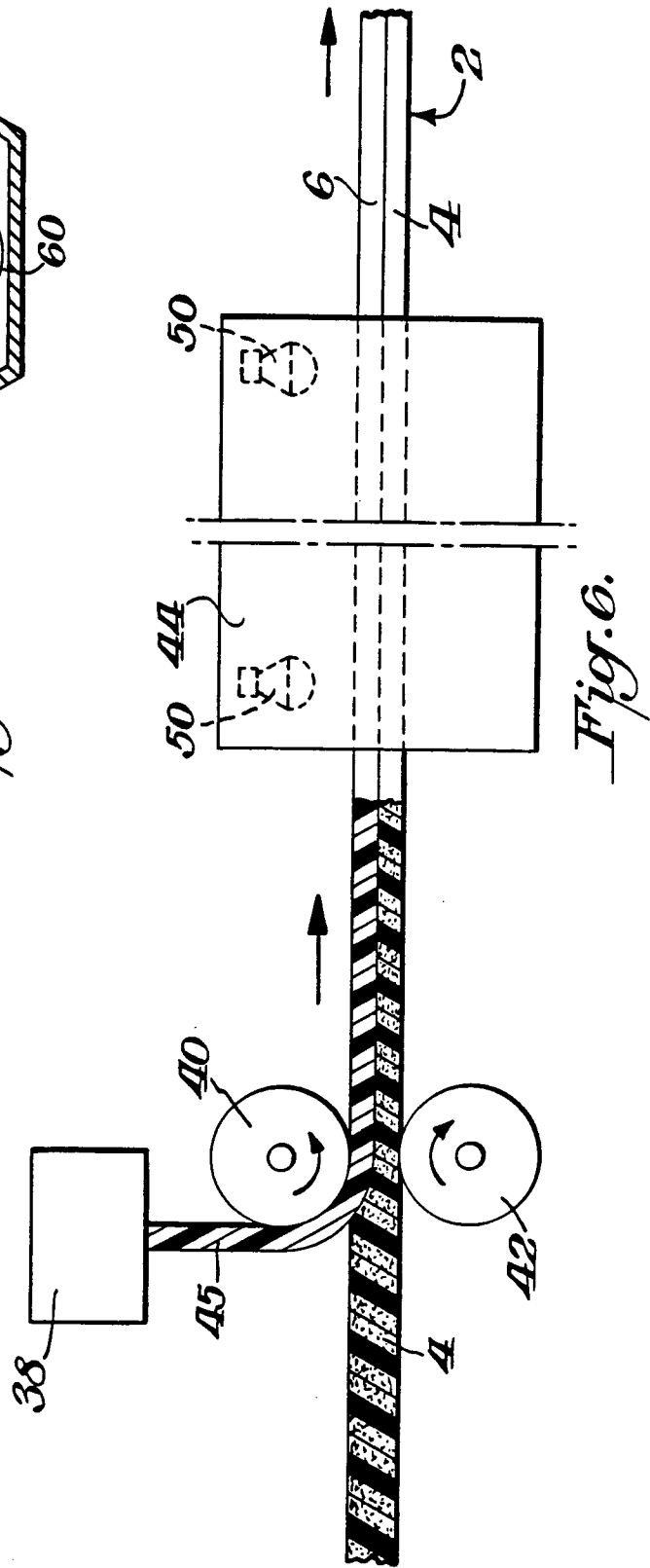
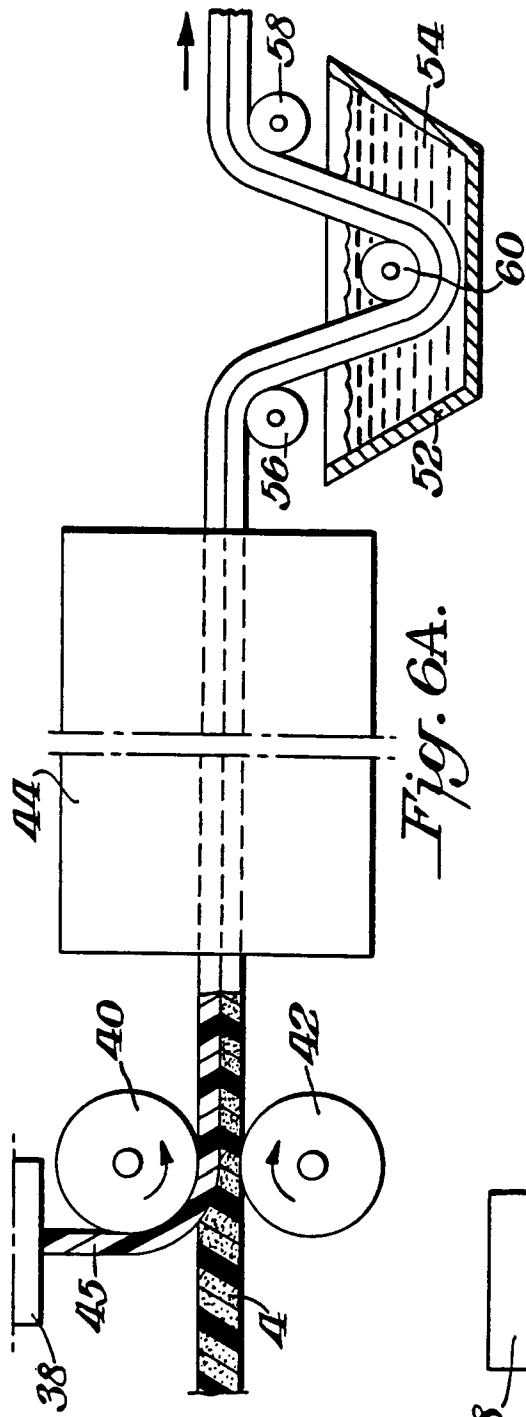


Fig. 5.





Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökninga

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB P 1 539 691 (CORG 75/04)

NO _____

SE _____

US P 4 031 271 (BOSD 3/06)

EP _____

WO _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Erik Heinrich _____

Allekirjoitus