

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2002 - 2031**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.12.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.12.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/460168**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.01.2003**

**(Věstník č. 1/2003)**

(86) PCT číslo: **PCT/US00/33519**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/041877**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**A 62 D 5/00**

(71) Přihlašovatel:

**GORE ENTERPRISE HOLDINGS, INC., Newark, DE,  
US;**

(72) Původce:

**Maples Allen B., Elkton, MD, US;**

(74) Zástupce:

**Matějka Jan JUDr., Národní 32, Praha, 11000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Ochranný povlak proti chemikáliím**

(57) Anotace:

Ochranný, pro vodní páru propustný, povlak obsahuje vrstvu polyaminového polymeru, ve kterém je alespoň 10 % aminů polyaminového polymeru tvořeno zbytky amin-kyselina, přičemž kyselinové části zbytků amin-kyselina mají hodnotu  $pK_a$  nižší než 6,4. Ochranný povlak vykazuje stupeň propustnosti vodní páry alespoň 2000 g/m<sup>2</sup>.den a propustnost pro bis-2-chlorethyl-sulfid maximálně 0,02 cm/s při 80 % relativní vlhkosti. Oděvní výrobek, obsahující tento ochranný povlak.

**CZ 2002 - 2031 A3**

## Ochranný povlak proti chemikáliím

### Oblast techniky

Vynález se týká krycích materiálů poskytujících chemickou ochranu. Vynález se zejména týká materiálů a výrobků, které lze použít pro dosažení ochrany osob a zvířat nebo věcí proti jedovatým, nezdravým nebo škodlivým chemickým látkám existujícím ve formě výparů, aerosolů nebo částic. Ochranné povlaky proti chemikáliím podle vynálezu jsou zvláště vhodné pro aplikace, jakými jsou oděvní výrobky, stany, spací pytle apod.

### Dosavadní stav techniky

Krycí materiály pro chemickou ochranu jsou určeny k tomu, aby bránily škodlivým úrovním chemických látek, které se nacházejí ve vnějším prostředí, dosáhnout těla uživatele nebo nositele nebo povrchu krytých materiálů.

Chemický ochranný oděv se nosí v případě, kdy hrozí možnost vystavení osoby účinkům jedovatých, nezdravých nebo škodlivých chemikálií, které jsou rozptýleny v okolním prostředí. Při navrhování materiálů, které jsou používány pro výrobu ochranných oděvů, bylo v minulosti třeba rozhodnout, zda upřednostnit ochrannou funkci tohoto materiálu na úkor pohodlí nositele nebo naopak. To znamená, že v případě s vyšší ochrannou schopností těchto materiálů bylo zákonitě spojeno nepříjemné nepohodlí, a naopak materiály, které poskytovaly dostatečné pohodlí, nesplňovaly požadavky kladené na přijatelnou ochranu.

Jedním přístupem, který spadá do dosavadního stavu techniky, je začlenění tzv. „nepropustného“ materiálu mezi tělo nositele a nebezpečné prostředí. Vhodný materiál tohoto typu by měl vykazovat nízkou propustnost pro škodlivé chemikálie a současně by měl být natolik poddajný, aby umožnil výrobu oděvů nebo jiných oděvních doplňků. Příkladem tohoto přístupu by mohly být rukavice, u kterých je jako bariéra zachycující škodlivé chemikálie použit butylkaučuk.

Tyto materiály sice mohou poskytovat adekvátní ochranu proti škodlivým chemikáliím tím, že významně omezí průchod těchto chemikálií, nicméně na druhou stranu jsou tyto materiály charakteristické tím, že brání průchodu vodní páry. Materiál, který ve velké míře zabraňuje průchodu vodní páry, je označován jako neprodyšný.

Pokud se tyto neprodyšné materiály použijí jako ochranné krycí materiály pro lidi, potom zpomalují tzv. proces tepelného rozptylu lidského těla, ke kterému zpravidla dochází v důsledku odpařování při pocení. Bez významnějšího průchodu vodní páry neboli dýchání může dlouhodobé používání těchto materiálů vyvolat netolerovatelné nepohodlí a v krajním případě dokonce smrt nositele. Nepohodlí bude zpočátku výsledkem vysoké úrovně vlhkosti, kterou vytváří nositel a která se hromadí uvnitř ochranného krycího oděvu, načež následují tepelné stresy, které vznikají v důsledku nedostatku ochlazování těla nositele odpařováním. Z tohoto stavu se může vyvinout mozková mrtvice způsobená přehřátím, a konečně smrt. Tyto typy materiálů tedy mohou nabídnout dostatečnou ochranu ale nikoliv dostatečný komfort. Tento nedostatek neprodyšných ochranných krycích materiálů z nich činí materiály nevhodné

pro cokoliv, co vyžaduje delší než krátkodobě omezené používání nebo omezené plochy pokryvu.

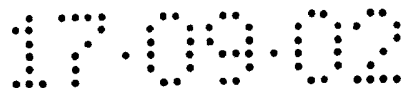
Naopak, celá řada krycích materiálů, které umožňují významnější prostupnost vodní páry, například různé tkaniny nebo netkané polyolefinové materiály, neposkytuje dostatečnou a požadovanou úroveň ochrany proti škodlivým, jedovatým nebo jinak nebezpečným chemickým látkám. Jinými slovy, tyto typy materiálů mohou nabídnout dostatečný komfort ale nikoliv dostatečnou ochranu.

V minulosti se objevily různé pokusy o navržení materiálů, které by nabízely příznivější vyváženost ochrany a pohodlí.

Jedna taková snaha, která spadá do dosavadního stavu techniky, zahrnuje použití adsorpčních materiálů, které se umísťují mezi nositele a kontaminované prostředí a které jsou například popsány v patentu US 4 510 193 (Blucher, Blucher, a de Ruiten).

Adsorpční systémy poskytující ochranu proti chemikáliím fungují tak, že adsorbují nebezpečné kapaliny a výpary do sorbentů, čímž těmto látkám brání v dosažení systémů, které mají být chráněny. Jednou z omezujících vlastností sorbentů je jejich omezená kapacita adsorbovat chemikálie. Druhou omezující vlastností sorbentů je skutečnost, že adsorbují chemické druhy bez rozdílu, a tedy i ty druhy, proti kterým není ochrana nutná. V důsledku této nespecifické adsorbce se snižuje dostupná adsorpční kapacita pro chemikálie, proti kterým je ochrana nutná.

Omezená kapacita a nespecifické adsorpční vlastnosti adsorpčních systémů omezují dobu jejich použitelnosti a skladovatelnosti. Adsorpční systémy začnou adsorbovat různé

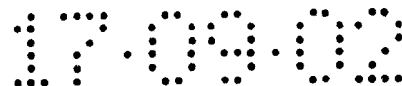


chemické výpary kontaminačních látek, které jsou přítomny v atmosféře okamžitě potom, co jsou jejich vlivu vystaveny, čímž redukuje jejich dostupnou kapacitu v závislosti na čase. To omezuje dobu jejich použitelnosti. K tomuto procesu může docházet i v případě, kdy jsou tyto adsorpční systémy uchovávány dlouhodobě v uzavřených obalech. V důsledku této skutečnosti je omezena i skladovatelnost těchto materiálů.

Omezená kapacita a nespecifické adsorpční vlastnosti navíc vyžadují zabudování relativně velkého množství sorpčních prvků do krycího materiálu poskytujícího chemickou ochranu, které je potřebné pro dosažení a udržení odpovídající úrovně ochrany. Díky této skutečnosti jsou tyto systémy silné a těžké, jsou vysoce odolné proti přenosu tepla a pronikání vlhkosti a mohou tak vyvolávat nežádoucí fyziologické stresy u nositele. Lze tedy říci, že adsorpční systémy jsou rovněž omezeny volbou vyváženosti mezi mírou ochrany a pohodlím.

Kromě toho zvětšený objem a hmotnost představují nežádoucí vlastnosti i z pohledu balení, skladování, manipulace a transportu těchto materiálů.

Výhodnějším přístupem, který se snaží vytvořit krycí materiály pro chemickou ochranu poskytující dostatečné pohodlí a současně dostatečnou míru ochrany, spoléhá na použití selektivně propustných materiálů. Materiály, které jsou selektivně propustné, vykazují výraznou preferenční propustnost pro specifické chemické druhy. Tento přístup umožňuje vytvořit ochranné krycí materiály, které usnadňují průchod žádaných chemických druhů a současně omezují průchod nežádoucích chemických druhů. Zejména v případě chemických ochranných oděvních výrobků je žádoucí, aby



selektivně propustný materiál vykazoval preferenční propustnost pro vodní páru a naopak potlačoval propustnost nezdravých a škodlivých výparů. To znamená, že propustnost pro vodní páru by měla být výrazně vyšší než propustnost pro nezdravé nebo škodlivé výpary. Tyto materiály by mohly umožnit výrobu ochranných krycích materiálů, které by kromě pohodlí současně nabízely vysokou úroveň ochrany.

Protože ochranná funkce selektivně propustných materiálů nezávisí na sorpci chemikálií, nejsou tyto materiály svazovány omezeními, která jsou vlastní adsorpčním systémům. Na rozdíl od adsorpčních systémů, kde poskytnutí a zachování odpovídající úrovně ochrany závisí na velkém objemu a tloušťce vhodných materiálů, lze selektivně propustné materiály, prosté těchto omezení, vyrábět ve formě extrémně tenkých a odlehčených materiálů. To umožňuje výrobu mnohem lehčích a méně objemných ochranných oděvů a ochranných oděvních doplňků.

Bez ohledu na typ použitého ochranného krycího materiálu je pravděpodobné, že tento materiál bude při použití vystaven měnícím se a často velmi odlišným podmínkám, ve smyslu vlhkosti a teploty. Nositel ochranného oděvního výrobku bude například vytvářet různou míru tepla a vlhkosti, které se budou udržovat uvnitř ochranného krycího materiálu, v závislosti na fyziologických stresech, kterým bude vystaven. Vně krycího ochranného materiálu se budou podmínky opět měnit, v závislosti na změnách počasí, což jsou změny přirozené, nebo v závislosti na změnách ovlivněných člověkem, které mohou nastat například v případě, kdy se osoba nachází uvnitř vozidla nebo uvnitř člověkem vytvořené struktury. Dá se tedy očekávat, že tento ochranný krycí materiál bude během svého použití vystaven širokému spektru různých podmínek, s čímž se musí při

navrhování a aplikaci libovolného ochranného krycího materiálu počítat.

Tyto podmínky mohou ovlivňovat výkon selektivně propustných materiálů. Selektivně propustnými materiály, které vykazují požadovanou kvalitu, ve smyslu vysoké propustnosti vodní páry, jsou obecně hydrofilní polymery. Obsah vlhkosti v těchto polymerech bude ovlivněn relativní vlhkostí jejich okolí. Společně s měnicí se relativní vlhkostí prostředí, obklopujícího tyto selektivně propustné materiály, se bude rovněž měnit úroveň vlhkosti uvnitř selektivně propustného materiálu. Obecně bylo pozorováno, že tyto materiály jsou propustnější pro mnoho chemických výparů při relativně vysoké vlhkosti a naopak méně propustné při relativně nízké vlhkosti. Pokud jsou tedy tyto materiály použity pro krycí účely, které poskytují chemickou ochranu, potom je důležité zvážit ochranné vlastnosti těchto materiálů v celém rozsahu hodnot relativní vlhkosti, které lze očekávat během použití. Zejména je důležité zvážit propustnost jedovatých, nezdravých nebo škodlivých chemikálií za podmínek vysoké vlhkosti. Vysoká rezistence proti propustnosti chemických výparů za podmínek mírné relativní vlhkosti nemusí platit pro podmínky zvýšené vlhkosti.

V případě uvažovaných použití se jeví jako žádoucí redukovat propustnost jedovatých, nezdravých nebo jinak škodlivých chemických výparů, zejména při relativně vysoké vlhkosti, a to bez nežádoucího omezení propustnosti pro vodní páry. Podobně se jako žádoucí jeví zvýšení propustnosti pro vodní páry bez nežádoucího zvýšení propustnosti pro jedovaté, nezdravé nebo jinak škodlivé chemické výpary, a to opět zejména při relativně vysoké vlhkosti.

Aby byly tyto selektivně propustné materiály nejužitečnější pro účely ochranného krytí, musí vykazovat dobrou prodyšnost a nízkou propustnost pro nebezpečné chemikálie, zejména při obtížných podmínkách vysoké relativní vlhkosti. Kromě toho je žádoucí zvýšit prodyšnost takových materiálů bez výraznějšího omezení jejich ochranné schopnosti a zvýšit jejich ochrannou schopnost bez významnějšího omezení jejich prodyšnosti.

Pro obecné použití při těchto aplikacích byla navržena celá řada selektivně propustných materiálů. Tyto zahrnují spektrum fólií využívajících polymery na bázi celulózy, které jsou popsány například v patentu US 5 743 775 (Ulrich Baurmeister pro společnost Akzo Nobel NV), a stejně tak porézní polyamidové fólie, které jsou popsány v patentu US 5 824 405 (Lloyd Steven White pro společnost W.R. Grace & Co.). Rovněž bylo zjištěno, že dobré prodyšnosti a dobré rezistence proti nebezpečným chemikáliím lze za určitých podmínek dosáhnout při použití polyalkyleniminového ochranného materiálu popsaného v patentu US 5 391 426 (Huey S. Wu). Nicméně chemická propustnost každého z těchto materiálů se hodnotila za relativně nízkých vlhkostí a nereprezentuje rozsah podmínek, se kterými se lze setkat při použití. Výkon těchto materiálů bude omezen kompromisem mezi ochranou a pohodlím, a to zejména při zvýšené relativní vlhkosti.

#### Podstata vynálezu

Překvapivě se zjistilo, že výkon selektivně propustných ochranných povlaků proti chemikáliím na bázi polyaminového polymeru lze výrazně a neočekávaně zvýšit

zabudováním zbytků amin-kyselina do polyaminového polymeru. Neočekávaně se ukázalo, že se výrazně zvýší propustnost pro vodní páru bez srovnatelného omezení ochranné schopnosti, a to zejména za zvýšené relativní vlhkosti. Kromě toho se zjistilo, že rezistence proti jedovatým nezdravým nebo jinak škodlivým chemikáliím, zejména za podmínek zvýšené relativní vlhkosti, lze výrazně zlepšit bez srovnatelného omezení propustnosti pro vodní páru. Nejpřekvapivější je přitom zjištění, že lze dosáhnout ideálního poměru, kdy lze současně zvýšit propustnost pro vodní páru a odolnost proti jedovatým, nezdravým nebo jinak škodlivým chemikáliím, a to i za zvýšené relativní vlhkosti, takže selektivně propustné materiály jsou schopny současně poskytovat zvýšené pohodlí i zvýšenou ochranu.

Cílem vynálezu je tedy poskytnout lehké a přizpůsobivé selektivně propustné materiály, které vykazují vysoký stupeň prodyšnosti a současně vysoký stupeň ochrany v širokém rozsahu okolních podmínek. Cílem vynálezu je poskytnout selektivně propustný ochranný krycí povlak, který bude schopen propouštět vysoké množství vodní páry a současně bude schopen odpovídajícím způsobem omezit průchod jedovatých, nezdravých nebo jinak škodlivých chemických výparů, a to i za podmínek vysoké vlhkosti. Ochranný povlak proti chemikáliím podle vynálezu lze použít pro výrobu chemických ochranných oděvních výrobků, které jsou díky schopnosti použitého materiálu schopny účinně propouštět vodní páru odpařovanou pocením, jsou pohodlné a vhodné pro aplikaci v širokém rozmezí podmínek, se kterými se lze pravděpodobně setkat v reálném prostředí, kde mají být tyto produkty použity.

V nejširším pohledu ochranný povlak proti chemikáliím, který je propustný pro vodní páru podle vynálezu, zahrnuje

selektivně propustnou vrstvu polyaminového polymeru, kde alespoň 10 % aminů polyaminového polymeru představují zbytky amin-kyselina, přičemž kyselinová část uvedených zbytků amin-kyselina má hodnotu  $pK_a$  nižší než 6,4. Materiály se zvolí a uzpůsobí cestou experimentů tak, aby vytvořily ochranný povlak proti chemikáliím, který bude vykazovat propustnost pro vodní páry vyšší než  $2000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{den}$  a propustnost pro bis-2-chlorethylsulfid nižší než  $0,02 \text{ cm/s}$ .

U jednoho provedení je polyamidový polymer se zbytky amin-kyselina částí selektivně propustného vrstveného kompozitu, kde polyaminový polymer tvoří v podstatě kontinuální vrstvu spočívající v podstatě na povrchu substrátu propustného pro vodní páru, kterým může být substrát s otevřenými póry, substrát s uzavřenými póry nebo bez pórů.

U dalších provedení vynálezu je polyaminový polymer se zbytky amin-kyselina částí selektivně propustného vrstveného kompozitu, který dále obsahuje substrát s otevřenými póry, přičemž alespoň část polyaminového polymeru spočívá v uvedeném substrátu.

U dalšího provedení podle vynálezu je ochranný povlak proti chemikáliím tvořen dvěma, pro vodní páry propustnými, polytetrafluorethylenovými substráty s otevřenými póry a polyaminovým polymerem obsahujícím polyaklyenimin se zbytky amin-kyselina, konkrétně zahrnujícími kyselinu sírovou a alespoň z 25 % aminy polyaminového polymeru. Tyto materiály jsou zpracovány tak, že vytvářejí selektivně propustný vrstvený kompozit, kde polyaminový polymer tvoří v podstatě kontinuální vrstvu spočívající mezi substráty, přičemž

alespoň část polyaminového polymeru spočívá v každém z těchto substrátů.

Vynález je zejména vhodný pro oděvní výrobky, jakými jsou oděvy, rukavice, obuv atd.

#### Stručný popis obrázků

Obr. 1 znázorňuje příklad infračerveného spektra polyaminového polymerního vrstveného kompozitu s otevřenými póry pronikajícího PTFE substrátu.

Obr. 2 znázorňuje příklad infračerveného spektra stejného materiálu jako obr. 1 po zabudování zbytků amin-kyselina přidáním kyseliny sírové.

Obr. 3 znázorňuje provedení vrstvy polyaminového polymeru.

Obr. 4 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru na substrátu v podstatě prostého pórů.

Obr. 5 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru na substrátu s uzavřenými póry.

Obr. 6 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru na substrátu s otevřenými póry.

Obr. 7 znázorňuje další provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru na substrátu s otevřenými póry.

Obr. 8 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru na substrátu s otevřenými póry, kde

část polyaminového polymeru spočívá v substrátu s otevřenými póry.

Obr. 9 znázorňuje další provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru na substrátu s otevřenými póry, kde část polyaminového polymeru spočívá v substrátu s otevřenými póry.

Obr. 10 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru a substrátu s otevřenými póry, kde v podstatě veškerý polyaminový polymer spočívá v substrátu s otevřenými póry a částečně jej vyplňuje.

Obr. 11 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru a substrátu s otevřenými póry, kde v podstatě veškerý polyaminový polymer spočívá v substrátu s otevřenými póry a částečně jej vyplňuje.

Obr. 12 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru a substrátu s otevřenými póry, kde v podstatě veškerý polyaminový polymer spočívá v substrátu s otevřenými póry a v podstatě zcela vyplňuje prostor těchto pórů.

Obr. 13 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru a substrátu s otevřenými póry, kde část polyaminového polymeru spočívá v substrátu s otevřenými póry a v podstatě zcela vyplňuje prostor těchto pórů.

Obr. 14 znázorňuje další provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru a substrátu s otevřenými póry, kde část polyaminového polymeru spočívá v substrátu s otevřenými póry a v podstatě zcela vyplňuje prostor těchto pórů.

Obr. 15 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru mezi dvěma substráty s otevřenými póry, kde v podstatě veškerý polyaminový polymer spočívá uvnitř substrátů, a to tak, že v každém spočívá jeho část.

Obr. 16 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru mezi dvěma substráty s otevřenými póry, kde části polyaminového polymeru spočívají uvnitř každého z uvedených substrátů.

Obr. 17 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru mezi substrátem s otevřenými póry a substrátem v podstatě prostým pórů, přičemž v podstatě veškerý polyaminový polymer spočívá v substrátu s otevřenými póry.

Obr. 18 znázorňuje provedení vrstveného kompozitu polyaminového polymeru mezi substrátem s otevřenými póry a substrátem v podstatě prostým pórů, přičemž část polyaminového polymeru spočívá v substrátu s otevřenými póry.

Obr. 19 znázorňuje provedení vícevrstvého laminátu, ve kterém jsou zabudovány textilní vrstvy.

Ochranný povlak proti chemikáliím podle vynálezu zahrnuje důležitý znak, a to ten, že polyaminový polymer má alespoň 10 % svých aminů zastoupen zbytky amin-kyselina, ve kterých jsou obsaženy kyselinové druhy, které mají hodnotu  $pK_a$  nižší než 6,4. Tento polyaminový polymer může být tvářen do formy selektivně propustné vrstvy použitelné při výrobě krycích materiálů poskytujících chemickou ochranu.

Provedení podle vynálezu dále zabudovávají jeden nebo více substrátů propustných pro vodní páry, které mohou poskytnout oporu a ochranu polyaminového polymeru. Tato provedení zahrnují použití substrátů propustných pro vodní páru, které jsou v podstatě prosté pórů, stejně jako použití porézních substrátů. Porézní substráty zahrnují substráty s uzavřenými póry, stejně jako substráty s otevřenými póry, přičemž vynález zahrnuje provedení, kde může být alespoň část polyaminového polymeru zpracována tak, že alespoň částečně vyplňuje póry těchto substrátů s otevřenými póry.

Ochranným povlakem proti chemikáliím se rozumí materiál nebo výrobek, který výrazně omezuje průchod jedovatých, nezdravých nebo jinak škodlivých chemikálií a je určen pro umístění mezi tyto škodlivé chemikálie a objekt, který má být chráněn. Ochranný povlak proti chemikáliím podle vynálezu je určen zejména pro ochranu lidí, zvířat a rostlin. Materiál nebo výrobek může mít tedy například formu fólií, vložek, laminátů, plachet, stanů, spacích pytlů, vaků, obuvi, rukavic, oděvů apod.

Výhodné ochranné povlaky proti chemikáliím budou výhodně přizpůsobivé. Výrazem přizpůsobivé se rozumí, že budou dostatečně poddajné, aby se volně ohnuly bez toho, že by došlo k jejich zlomení. Přizpůsobivé materiály budou potenciálně vhodné pro taková využití, jakými jsou například ochranné oděvní výrobky určené pro chemickou ochranu. Výhodnější přizpůsobivé ochranné povlaky proti chemikáliím budou mít omak, jak naznačuje měření „Handle-O-Meter“, menší než 1000 a po hodnocení nebudou vykazovat žádné zjevné poškození, například zlomy nebo výrazné přetržení. Nejvýhodnější přizpůsobivé ochranné povlaky proti chemikáliím budou mít omak nižší než 250 a

nebudou po hodnocení omaku vykazovat žádné zjevné poškození.

Označením selektivně propustný se rozumí, že vykazují velmi rozdílné propustnosti pro žádoucí pronikající chemický materiál a pro nežádoucí pronikající chemický materiál. Propustnost pro žádoucí pronikající materiál, například pro vodní páry, by měla být vysoká, v porovnání s propustností nežádoucího pronikajícího materiálu, například jedovatých nebo jinak škodlivých chemických výparů. Použitelné selektivně propustné materiály by měly mít alespoň 5x až 10x vyšší propustnost pro vodní páru než propustnost pro jedovaté nebo jinak škodlivé chemické výpary. Použitelnější jsou selektivně propustné materiály, které mají 50x až 100x vyšší propustnost pro vodní páry nebo dokonce 500x až 1000x vyšší.

Výrazem polyaminový polymer se rozumí polymer obsahující množinu aminových skupin. Významná část aminů v polyaminovém polymeru má formu zbytků amin-kyselina.

Výrazem zbytek amin-kyselina se rozumí produkt, který je výsledkem reakce mezi aminovou skupinou, která je zásaditá, a kyselinovou skupinou. Zbytky amin-kyselina mohou být výsledkem libovolného počtu chemických nebo fyzikálních procesů, jejichž produkt vznikne, pokud se aminové skupiny a kyselinové skupiny vzájemně spojí. Takové způsoby mohou neomezeným způsobem zahrnovat přidání volných kyselin do polyaminového polymeru (například zabudováním kyseliny sírové) nebo jako výsledek nebo vedlejší produkt další reakce (například reakce aminů s chloralkylovými sloučeninami, jejímž výsledkem je alkylace aminů a vznik kyseliny chlorovodíkové) nebo kovalentní adicí kyselinových funkčních skupin s polyaminovým polymerem (například reakcí

kyseliny akrylové, která se přes svou vinylovou skupinu naváže na polyaminový polymer).

Výrazem kyselinové druhy se rozumí molekula nebo chemická sloučenina s jednou nebo více kyselinovými funkčními skupinami.

Výrazem substrát se rozumí materiál ve formě vrstvy, který je zkombinován s polyaminovým polymerem libovolnou nanášecí nebo laminovací technikou, která umožní vytvořit selektivně propustný vrstvený kompozit. Substrát bude propustný pro vodní páry.

Výrazem propustný pro vodní páry se rozumí, že vykazuje propustnost pro vodní páry alespoň  $500 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{den})$ .

Výrazem vrstvený kompozit se rozumí v podstatě rovinná kombinace dvou nebo více materiálů, jejichž vrstvy jsou v povrchovém kontaktu nebo je jeden z těchto materiálů zcela nebo částečně napuštěn druhým materiálem.

Substrát nebo substráty mohou poskytovat ochranu a oporu polyaminovému polymeru. Substrát nebo substráty mohou poskytovat fyzickou ochranu, například proti oděru, roztržení nebo protržení, a stejně tak mohou poskytovat ochranu před chemikáliemi, zejména kapalinami, které mohou poškodit nebo jinak nežádoucím způsobem ovlivnit výkon systému. Substrátem může být materiál s otevřenými póry, materiál s uzavřenými póry nebo materiál v podstatě prostý jakýchkoliv pórů.

Výrazem otevřené póry se rozumí, že materiál má kontinuální, mezi sebou propojené póry, vnitřní dutiny nebo kanálky, které procházejí alespoň částečně jeho tloušťkou a jsou tak otevřené a přístupné z alespoň jedné strany

materiálu. Tento přístup je důležitý v případě substrátů s otevřenými póry, kdy může být žádoucí umístit alespoň část polyaminového polymeru alespoň částečně do vnitřního prostoru pórů substrátu.

Substrátem s otevřenými póry může být libovolný vhodný porézní materiál mající tyto otevřené a přístupné póry, vnitřní dutiny nebo kanálky, jakým je například tkaná nebo netkaná textilie nebo pletenina nebo porézní polymerní fólie. Mezi vhodné polymerní fólie s otevřenými póry lze neomezujícím způsobem zařadit porézní fólie polyethylenu, polysulfonu, polypropylenu, polyamidů, polytetrafluorethylenu, polyetherimidů, celulózu apod. Výhodně je substrátem s otevřenými póry napěněný polytetrafluorethylen (PTFE), který je tvořen uzly vzájemně propojených vláken, která vytváří póry, viz patent US 4 187 390 nebo patent US 3 953 566.

Substrátem může být dále materiál s v podstatě uzavřenými póry, jakým je například napěněná nebo porézní fólie s uzavřenými vnitřními komůrkami, a s uzavřenými povrchy, které, ačkoliv mají vnitřní poréznost, nemají významnější otvory na povrchu a jejich póry nejsou z venku přístupné. Výhodné pro vodní páru propustné materiály s uzavřenými póry budou tvořeny polyetherovými polymery, jakými jsou například polyetherpolyestery nebo polyetherpolyurethany.

Substrátem může být dále materiál v podstatě prostý pórů, tj. obecně kontinuální jednolitý materiál postrádající významnější poréznost. Výhodnými pro vodní páru propustnými substráty tohoto typu budou například vrstvy nebo fólie celulózy, polyetherpolyesterů a polyetherpolyurethanů.

Substrát nebo substráty mohou být navíc potaženy povlaky, které budou ještě zlepšovat vlastnosti vrstveného kompozitu. Substráty propustné pro vodní páru mohou být například opatřeny povlaky, které zpevní vazbu mezi polyaminovým polymerem a substrátem a vytvoří tak pevnější nebo trvanlivější kompozit. Substráty propustné pro vodní páru mohou být alternativně opatřeny povlaky, které poskytnou další ochranu polyaminového polymeru před takovými materiály, jakými jsou například oleje nebo další potenciální kontaminační látky. Zejména substráty s otevřenými póry lze potáhnout membránami, které jsou popsány v patentu US 5 539 072.

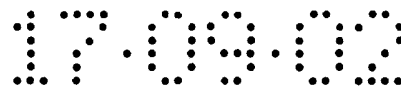
Polyaminový polymer bude obsahovat alespoň 1,0 aminových mekviv./g (aminový miliekvivalent/gram), výhodně alespoň 2,5 aminových mekviv./g a ještě výhodněji alespoň 6,5 aminových mekviv./g.

Aminy v polyaminovém polymeru mohou být velmi rozdílné, pokud mají v podstatě zásaditý charakter, zpravidla je jejich hodnota  $pK_b$  nižší než 12 a mohou tedy případně reagovat s kyselinovými druhy. Je tedy zřejmé, že chemické skupiny obsahující dusík, jakými jsou amidy a imidy, budou vyloučeny, protože nejsou výrazně bazického charakteru.

Bazickými aminy polyaminového polymeru podle vynálezu mohou být například primární, sekundární nebo terciální aminy nebo jejich libovolné kombinace a mohou být navázány na široké spektrum dalších skupin, jakými jsou například arylová skupina, alkylová skupina, allylová skupina nebo alkenová skupina. Aminy polyaminového polymeru mohou být rovněž iminy navázané na atom uhlíku přes dvojnou vazbu.

Polyaminový polymer může být tvořen aminy z celé řady materiálů a kombinací materiálů. Aminy polyaminového polymeru budou výhodně aminy polyalkylaminů obsahující opakující se jednotky, ve kterých jsou aminové skupiny přímo navázány na alkylové skupiny. Polyalkylaminy lze zvolit z materiálů, jakým je například polyvinylamin a výhodněji je lze zvolit z polyalkyleniminů, jakými jsou například polyethylenimin a polypropylenimin. Nejvýhodnější je polyethylenimin, jehož opakující se jednotka má strukturu  $(-NR^1R^2-CH_2-CH_2-)_n$ , který je často produktem cyklického monomerního ethyleniminu (aziridinu). Počtem opakujících se jednotek, označených ve vzorci jako  $n$ , může být libovolné kladné celé číslo a  $R^1$  i  $R^2$  může znamenat atom vodíku nebo opakující se jednotku navázanou přes ethylovou skupinu.

Kyselinovými druhy zbytků amin-kyselina budou kyselinové zbytky poskytující proton, které budou mít hodnotu  $pK_a$  nižší než 6,4. Je známo, že atmosférický oxid uhličitý ve spojení s vlhkostí reaguje za vzniku kyseliny uhličité, která vykazuje hodnotu  $pK_a$  6,4. Dále je známo, že kyselina uhličitá, ačkoliv je relativně slabá, reaguje s aminy a že tato reakce je přechodná a zvrtná, v závislosti na teplotě a koncentraci oxidu uhličitého a vlhkosti v okolním prostředí. Rovněž je známo, že silnější kyseliny zpravidla vytěsňují kyseliny slabší. Z těchto důvodů je žádoucí, aby kyselinové druhy zbytků amin-kyselina podle vynálezu vykazovaly disociační konstantu označující silnější kyselinu, než jakou je kyselina uhličitá, tj. disociační konstantu  $pK_a$  nižší než 6,4. Výhodnější jsou kyselinové druhy, které mají hodnotu  $pK_a$  5 nebo nižší a nejvýhodnější jsou kyselinové druhy, které mají hodnotu  $pK_a$  2,5 nebo nižší.



U volných kyselin, které jsou zabudovány jako část polyaminového polymeru, například přidáním kyseliny fosforečné k polyaminovému polymeru, je hodnota  $pK_a$  známa, například kyselina fosforečná je kyselinovým druhem s hodnotou  $pK_a$  2,1. Kyselina fosforečná je multiprotonová kyselina, která má rovněž  $pK_a$  7,2 a 12,7. Pro kyselinové druhy, které nelze oddělit od polyaminového polymeru, například kyselinové druhy, které jsou kovalentně navázány uvnitř polyaminového polymeru, se jako hodnota  $pK_a$  uvažuje hodnota, která je typická pro kyselinovou skupinu těchto druhů. Pokud bude například uvnitř polyaminového polymeru kovalentně navázána karboxylová kyselina, potom bude zřejmé, že hodnota  $pK_a$  výsledných kyselinových druhů bude odpovídat hodnotě typické pro podobné skupiny karboxylových kyselin, konkrétně se tato hodnota  $pK_a$  bude pohybovat v rozmezí od 3,0 do 5,0.

Výhodnými kyselinovými druhy zbytků amin-kyselina polyaminového polymeru budou multiprotonové kyselinové druhy. Mezi tyto multiprotonové kyselinové druhy lze zahrnout například kyselinu sírovou, kyselinu siřičitou, kyselinu fosforečnou, kyselinu oxalovou, kyselinu malonovou, kyselinu maleinovou, kyselinu citrónovou, kyselinu vinnou a kyselinu fumarovou. Kyselinové druhy mohou být rovněž monoprotionové. Mezi monoprotionové kyselinové druhy lze například zařadit kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu pyrohroznovou, kyselinu octovou a kyselinu mravenčí. Kyselinové druhy mohou být rovněž polymerní, jako například kyselina polyakrylová. Kyselinové druhy mohou být uvnitř polyaminového polymeru navázány kovalentně, například pokud jsou výsledkem reakce mezi aldehydem a kyselinou glyoxylovou. Lze použít jeden typ

kyselinových druhů nebo lze použít kombinace dvou nebo více typů kyselinových druhů.

U výhodného provedení jsou zbytky amin-kyselina vytvořeny zabudováním kyseliny sírové do polyaminového polymeru.

Množství a povahu zbytků amin-kyselina uvnitř polyaminového polymeru lze nejlépe stanovit stechiometricky. To znamená, že aminy uvnitř polyaminového polymeru a kyselinové druhy uvnitř polyaminového polymeru jsou v ideálním případě identifikovány, pokud jsou známy složky a celkové složení polyaminového polymeru. Výsledné typy a množství zbytků amin-kyselina lze ideálně odvodit ze znalosti jednotlivých složek a reakcí použitých pro vytvoření polyaminového polymeru.

Alternativně lze polyaminový polymer charakterizovat pomocí celé řady analytických technik, které neomezujícím způsobem zahrnují extrakci, elementární analýzu, titraci, chromatografii, hmotovou spektroskopii, infra-červenou spektroskopii a analýzou indukčně vázané plasmy (ICP).

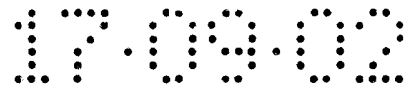
Obr. 1 znázorňuje infračervené spektrum vrstveného kompozitu tvořeného polyaminovým polymerem a napěněnými PTFE substráty s otevřenými póry. Obr. 2 znázorňuje infračervené spektrum stejného materiálu po zabudování zbytků amin-kyselina do tohoto vrstveného kompozitu přidáním kyseliny sírové, což představuje jedno z provedení podle vynálezu.

V mnoha případech je možné extrahovat kyselinové druhy z polyaminového polymeru uvedením do kontaktu se silně bazickým roztokem, jakým je například 0,1N vodný roztok hydroxidu sodného. Tento roztok s extrahovanou látkou lze

následně analyzovat pomocí známých technik a určit tak typ a množství kyselinových druhů. Mezi tyto techniky lze například zařadit iontovou chromatografii a chemickou elementární analýzu.

U výhodných materiálů budou zbytky amin-kyselina tvořit alespoň 25 % aminů uvnitř polyaminového polymeru. Ke stanovení procentického stanovení aminů uvnitř polyaminového polymeru, kterými jsou zbytky amin-kyselina, lze jako analytickou techniku použít známé titrační metody. Ekvivalenty všech aminů lze stanovit uvedením polyaminového polymeru do kontaktu s vodným roztokem při  $\text{pH}=11$  a uvedením do rovnováhy tímto roztokem a následnou titrací roztoku obsahujícího polyaminový polymer na  $\text{pH}=3$ . Ekvivalenty aminů, které nejsou zbytky amin-kyselina, lze stanovit uvedením tohoto materiálu do rovnováhy v čisté vodě a následnou titrací na  $\text{pH}=3$ . Požadované kyselinové ekvivalenty označí ekvivalenty aminů, které nejsou zbytky amin-kyselina. Rozdíl mezi ekvivalenty všech aminů a ekvivalenty aminů, které neznamenají zbytky amin-kyselina, lze považovat za hodnotu ekvivalentů aminů, které jsou zbytky amin-kyselina. Procentické zastoupení aminů, které jsou zbytky amin-kyselina, lze následně určit z poměru ekvivalentů zbytků amin-kyselina ku ekvivalentům všech aminů. U výhodnějších materiálů představuje alespoň 40 % aminů polyaminového polymeru zbytky amin-kyselina.

Polyaminový polymer bude výhodně zesítován. Zesítování, tj. vytvoření nerozpustných polymerních sítí, lze dosáhnout použitím libovolného, v daném oboru známého způsobu. Jednou z cest je zesítování přes aminové funkční skupiny uvnitř polyaminového polymeru. Vhodná síťovací činidla lze například zvolit z polyepoxidů, bazických polyesterů, aldehydů a alkyhalogenidů. U výhodného



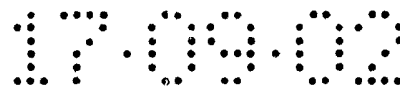
provedení jsou polyaminy zesíťovány alespoň částečně epoxidovými vazbami.

Polyaminový polymer bude vyroben tak, že vytvoří selektivně propustnou vrstvu, která může být u některých provedení součástí vrstveného kompozitu s alespoň jedním substrátem propustným pro vodní páru. Selektivně propustná fólie nebo vrstva bude v podstatě kontinuální, a tedy rezistentní pro velký průtok vzduchu procházející jeho tloušťkou, přičemž Gurleyho vzduchová rezistence proti průtoku vzduchu selektivně propustnou fólií je delší než 5 s.

U vrstveného kompozitu tvořeného polyaminovým polymerem a substráty je polyaminový polymer částečně nebo zcela nanesen na pro vodní páru propustném substrátu nebo v tomto substrátu spočívá nebo je k němu jiným způsobem připojen. Polyaminový polymer bude mít výhodně tloušťku 1  $\mu\text{m}$  až 1000  $\mu\text{m}$ , výhodněji 5  $\mu\text{m}$  až 100  $\mu\text{m}$ . Substrát má zpravidla tloušťku přibližně 0,005 mm až 2,0 mm a výhodně přibližně 0,01 mm až 0,1 mm.

Výhodný substrát bude vykazovat průchodnost pro vodní páru alespoň 4000  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{den})$ , výhodnější substráty budou vykazovat průchodnost pro vodní páru alespoň 20 000  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{den})$ .

Vrstvený kompozit substrátu a polyaminového polymeru lze připravit zavedením role substrátové vrstvy mezi vhodné lisovací válce, kde je směs složek polyaminového polymeru částečně nebo zcela uváděna do kontaktu se substrátem a následně tlačena proti tomuto substrátu vedením skrze štěrbinu mezi válci. V případě substrátu s otevřenými póry mohou být složky polyaminového polymeru tlakem válců



vtlačeny do pórů tohoto substrátu. Kromě složek obsahujících amin může směs rovněž obsahovat síťovací činidla, kyselinové druhy a/nebo další pomocné zpracovatelské prostředky a prostředky zvyšující výkon, jakými jsou například změkčovadla, plniva apod. Rychlost aplikace této směsi do substrátu bude záviset na tom, jak silný povlak nebo vrstva jsou žádány. Pokud je to vhodné, lze síťování iniciovat zahříváním laminátu.

Dalším způsobem aplikace směsi je odlévání, vstřikování nebo podobné metody, které jsou v daném oboru známy pro výrobu v podstatě kontinuální fólie nebo vrstvy nebo v podstatě kontinuálního povlaku.

Kyselinové druhy lze následně zabudovat jako součást polyaminového polymeru. Prostředek, pomocí kterého lze toto zabudování běžně realizovat, je uvedení polyaminového polymeru do kontaktu s vodným roztokem kyseliny a udržováním tohoto kontaktu po požadovanou časovou periodu. Pokud je to vhodné, lze tomuto zabudování napomoci nasycením nebo vyplněním substrátu nebo substrátů roztokem, což poskytuje způsob pro kyselinové druhy, jak reagovat s aminy polyaminového polymeru.

Polyaminové polymery a substrát nebo substráty mohou být uspořádány v několika konfiguracích, například v konfiguracích, které znázorňují obr. 3 až obr. 18. Kromě toho je často vhodné vytvoření laminátu, který má v sobě zabudovány další vrstvy materiálů, například textilií, které tvoří součást ochranné krycí struktury a poskytují další ochranu nebo zlepšují výkon nebo jinak upravují krycí materiál poskytující ochranu pro konečné finální aplikace. Tento příklad ilustruje obr. 19.

Jak ukazuje obr. 3, polyaminový polymer 20 může mít formu samostatné fólie nebo může být zabudován do vrstveného kompozitu, společně se substrátem propustným pro vodní páry, který je znázorněn na obr. 4 nebo na obr. 4 až 14. Obr. 4, obr. 5 a obr. 6 znázorňují vrstvené kompozity, ve kterých polyaminový polymer 20 v podstatě spočívá na povrchu substrátu 21 v podstatě prostého pórů, substrátu 22 s uzavřenými póry, resp. substrátu 23 s otevřenými póry. Obr. 7 znázorňuje další provedení, ve kterém polyaminový polymer 20 v podstatě spočívá na povrchu substrátu 23 s otevřenými póry.

V případě substrátu s otevřenými póry alespoň část polyaminového polymeru vyplňuje částečně nebo zcela vnitřní póry substrátu, jak ukazují obr. 8 až 19. Obr. 8 i obr. 9 ukazují vrstvený kompozit, ve kterém část polyaminového polymeru 20 částečně vyplňuje substrát 23 s otevřenými póry. Obr. 10 i obr. 11 ukazují vrstvený kompozit, ve kterém je v podstatě veškerý polyaminový polymer 20 obsažen uvnitř substrátu 23 s otevřenými póry tak, že částečně tento substrát vyplňuje. Obr. 12 znázorňuje substrát 23 s otevřenými póry, který je v podstatě vyplněn polyaminovým polymerem 20, který vyplňuje jeho celý objem. Obr. 13 i obr. 14 znázorňují provedení substrátu 23 s otevřenými póry, který je v podstatě vyplněn částí polyaminového polymeru 20.

V případě potřeby lze přidat druhý substrát, jak je znázorněno na obr. 15 až 19. Obr. 15 i obr. 16 znázorňují provedení vrstveného kompozitu, u kterého se polyaminový polymer 20 nachází mezi substráty 23 a 23a s otevřenými póry. Obr. 15 ukazuje provedení, u kterého jsou substráty 23 a 23a s otevřenými póry v podstatě ve vzájemném kontaktu, takže polyaminový polymer 20 zcela spočívá uvnitř

obou substrátů, a to tak, že část spočívá v jednom a část ve druhém. Obr. 16 ukazuje provedení, kde část polyaminového polymeru 20 spočívá v každém ze substrátů 23 a 23a s otevřenými póry, přičemž oba substráty jsou odděleny tloušťkou vrstvy polyaminového polymeru, která nespočívá uvnitř obou substrátů. Obr. 17 i obr. 18 znázorňují provedení vrstveného kompozitu, u kterého se polyaminový polymer 20 nachází mezi substrátem 23 s otevřenými póry a substrátem 21 v podstatě prostým póry, přičemž alespoň část polyaminového polymeru 20 spočívá uvnitř substrátu 23 s otevřenými póry. Obr. 17 znázorňuje provedení, kde v podstatě veškerý polyaminový polymer 20 spočívá uvnitř substrátu 23 s otevřenými póry a obr. 18 znázorňuje provedení, u kterého v substrátu 23 s otevřenými póry spočívá pouze část polyaminového polymeru 20. Je zřejmé, že substráty s uzavřenými póry nebo s otevřenými póry mohou u všech znázorněných provedení nahradit substráty 21 v podstatě prosté póry.

Je tedy patrné, že polyaminový polymer může mít formu povlaku nebo pokryvu substrátu propustného pro vodu, tzn. že bude spočívát v podstatě na povrchu substrátu. V případě substrátu s otevřenými póry může polyaminový polymer rovněž vyplňovat zcela nebo částečně substrát nebo substráty, a to tak, že bude vyplňovat pouze malý objem tohoto substrátu nebo bude vyplňovat póry tohoto substrátu v celé jeho tloušťce. Polyaminový polymer může tedy spočívát zcela v substrátech s otevřenými póry nebo se část polyaminového polymeru může nacházet vně tohoto substrátu a část uvnitř substrátu.

Je zřejmé, že znázorněná provedení vrstveného laminátu tvořeného polyaminovým polymerem a substráty propustnými pro vodu jsou pouze reprezentativní a neukazují všechna

možná provedení vynálezu. Je tedy zjevné, že do rozsahu vynálezu spadají i vícevrstvé kombinace vrstev polyaminových polymerů a substrátů propustných pro vodní páry a vrstvené kompozity obsahující tyto kombinace.

Jak již bylo zmíněno, v mnoha případech bývá žádoucí zabudování dalších vrstev materiálů do laminátu, který obsahuje polyaminový polymer a vrstvený kompozit tvořený polyaminovým polymerem a substráty. Mezi tyto materiály lze zařadit například textilie, plsti, polymerní fólie nebo membrány, mul, kůže apod.

Výraz laminát, jak je zde použit, označuje množinu vrstev podobných nebo zcela odlišných materiálů, které jsou drženy pohromadě pomocí libovolného vhodného prostředku a tvoří tak sestavu, která je navržena tak, že vystupuje jako celek a jednotlivé vrstvy vystupují jako její část.

Vhodným prostředkem pro vytvoření laminátu jsou neomezujícím způsobem oddělené spoje, jakými jsou například rozlišitelné vzory adheziva nebo bodové sváry, mechanické spoje, například stehy nebo jiný způsob fixace, tavitelná rouna a termoplastické muly, přímé potahování nebo částečné nebo úplné napouštění různých složek laminátu nebo jiný způsob vrstvení různých složek, který poskytne funkční spojení mezi jednotlivými složkami.

Konstrukce laminátu, ve které je zabudován polyaminový polymer a substráty propustné pro vodní páru, společně s dalšími vrstvami textilií je znázorněna na obr. 19. U této konstrukce se polyaminový polymer 20 nachází mezi substráty 23 a 23a s otevřenými póry. Tento kompozit je připraven laminací odděleně aplikovaného adheziva 24 a 24a k lícové textilii 25, resp. rubové textilii 25a. Adhezivem je

výhodně lepidlo, které se vytvrzuje v důsledku působení vlhkosti, například polyurethan tohoto typu. Na obr. 19 je znázorněno adhezivo nanesené ve formě oddělených bodů, nicméně způsob aplikace adheziva může mít formu čar, mřížky atd. Adhezivo by bylo rovněž možné aplikovat kontinuálně, za předpokladu, že je propustné pro vodní páry. Lícová textilie je vnější vrstvou, která je zpravidla vystavena působení prvků. Jako lícovou textilií lze použít libovolnou textilií, nicméně jako výhodná se jeví tkanina vyrobená z polyamidu, polyesteru, aramidu, akrylátu, bavlny, vlny apod. Vhodným zpracováním lze této textilií dodat hydrofobní a/nebo oleofobní charakter. Rubový materiál je vnitřní vrstvou, kterou může tvořit například libovolná pletenina, tkanina nebo netkaná textilie. Textilie lze dále ošetřit tak, aby získaly nehořlavé vlastnosti.

Do rozsahu vynálezu rovněž samozřejmě spadají další laminátová uspořádání substrátů a polyaminových polymerních vrstev zkombinovaných s jednou nebo více dalšími vrstvami tvořenými například textilií nebo polymerní vrstvou propustnou pro vodní páry.

Následující příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen příloženými patentovými nároky.

#### Příklady provedení vynálezu

Polyaminový polymer se substráty: Postup A

Protiběžné válce o šířce 75 cm a průměru 20 cm proti sobě působily v horizontálním směru tlakem  $1,58 \cdot 10^4$  N/m.

Jeden válec byl vyroben z chromu a druhý byl potažen pryží. Chromový válec se ohřál na teplotu 60 °C.

Membrány napěněného PTFE s otevřenými póry, které měly nominální tloušťku 0,04 mm a 75% až 80% poréznost, se kontinuálně zaváděly na oba válce a do štěrbiny mezi těmito válci, čímž se vytvořilo úžlabí, do kterého se zavedla směs polymerních složek.

Složky polyaminové polymerní vrstvy, které budou specifikovány dále, se smísily za použití malého směšovacího břitu fixovaného k ruční vrtačce. Směs se bezprostředně potom zavedla do štěrbiny mezi válci. Materiály se vlisovaly mezi membrány a následně zavedly do pece vyhřívané infračerveným zářením, kde se vytvrzovaly 30 min přibližně při 100 °C.

Polyaminový polymer se substráty: Postup B

Tento postup byl podobný způsobu „Polyaminový polymer se substráty: Postup A“, ale pro zajištění důkladného promísení polymerních složek se využil dynamický hnětač. Směs polyethyleniminu Lupasol PR8515 od BASF Corporation, New York, a bisfenolu F epoxy Araldite GY285 od Ciba Specialty Chemicals Corporation, New York, v poměru, který bude specifikován dále, se kontinuálně zavedla do směšovací komory, kde se tyto složky míchaly pomocí motorizovaného hnětače. Směs se vypustila hubičkou do štěrbiny mezi dva válce a na obou válcích se, způsobem popsaným v odstavci „Polyaminový polymer se substráty: Postup A“, vytvořila kontinuální vrstva napěněného PTFE s otevřenými póry. Obě složky dvousložkového polymerního systému se předežřály na

70 °C. Oba použité válce měly šířku 180 cm a průměr 25 cm. Chromový válec se ohřál na 70 °C, zatímco válec potažený pryží se ohřál na 25 °C. Tlak ve štěrbině se nastavil na  $1,67 \cdot 10^4$  N/m. Kompozit opouštějící štěrbinu se zaváděl do infračervené pece, kde se fólie ohřála na 130 °C, přičemž doba, kterou kompozit strávil v peci a která byla potřebná pro vytvrzení polymeru, byla přibližně 45 s.

#### Zabudování zbytků amin-kyselina: Postup A

Z vrstveného kompozitu vyrobeného postupem „Polyaminový polymer se substráty: Postup B“ se vyřízl vzorek o rozměrech 20x30 cm. Připravil se 1 litr vodného roztoku kyseliny, který bude popsán dále. Vzorek se ponořil do isopropylalkoholu (IPA), který se smáčel a vyplnil PTFE s otevřenými póry obklopený zesíťovaným polyethylen-aminovým polymerem, čímž se vytvořila cesta, po které se mohly kyselinové druhy vodného roztoku kyseliny dostat k aminům polyaminového polymeru. Vzorek se potom okamžitě ponořil do vodného roztoku kyseliny, kde se ponechal 20 min. Po uplynutí této doby se vzorek vyjmul a nechal sušit na vzduchu alespoň 24 h, načež se přes noc kondicionoval na vzduchu, který měl teplotu přibližně 32 °C a 100% relativní vlhkost.

#### Zabudování zbytků amin-kyselina: Postup B

Z vrstveného kompozitu vyrobeného postupem „Polyaminový polymer se substráty: Postup B“ se vyřízl vzorek o rozměrech 21,25x27,5 cm, který se potom 1 h sušil za vakua při teplotě 100 °C až 110 °C. Vzorek se následně

umístil do vaku o rozměrech 22,5x30 cm, který lze uzavřít tak, že nepropouští kapalinu. Do vaku se umístilo celkem 10 g IPA, načež se vak uzavřel a IPA ve vaku se ručně zpracovával tak dlouho, až vzorek nasákl IPA. Potom se do vaku přidal roztok 20 g vody obsahující specifikované množství kyseliny (kyselin), přičemž množství a druh kyseliny budou popsány níže. Vak se uzavřel a spolu s obsahem se 10 min ručně protřepával a otáčel. Potom se vzorek vyjmul, osušil papírovou utěrkou a na 15 min zavěsil do digestoře. Potom se vzorek 1 h sušil za vakua při teplotě 100 °C až 110 °C, načež se přes noc kondicionoval na vzduchu, který měl teplotu přibližně 32 °C a 100% relativní vlhkost.

#### Zabudování zbytků amin-kyselina: Postup C

Vzorky se fixovaly ve vyšívacím kroužku o průměru 20 cm. Do konkávní strany sestavy se přidalo specifikované množství IPA a nechalo se vsáknout do celé plochy vzorku v kroužku, střídavým nakláněním sestavy dopředu a dozadu. Okamžitě se přidalo specifikované množství 2% hmotn. bazického vodného roztoku kyseliny sírové. Sestava se 4 min střídavě nakláněla dopředu a dozadu tak, že se všechny oblasti vzorku uvnitř kroužku dostaly do styku s roztokem. Přebytek roztoku se z kroužku vylil, vzorek se vyjmul a nechal přes noc sušit zavěšený v laboratorní digestoři. Na závěr se vzorek přes noc kondicionoval na vzduchu, který měl teplotu přibližně 32 °C a 100% relativní vlhkost.

### Test stupně propustnosti vodních par

Stupeň propustnosti vodních par (WVTR) se určil postupem popsáním v patentu US 4 862 730 a za použití octanu draselného jako soli a napěněného PTFE s otevřenými póry, použitého pro výrobu membrán odolných proti pronikání vlhkosti. Tyto membrány měly 75% až 80% nominální poréznost a tloušťku přibližně 0,04 mm. V okolním prostředí se udržovala 50% relativní vlhkost a teplota 23 °C. Teplota vodní lázně se udržovala na hodnotě 23 °C.

### Test propustnosti pro bis-2-chlorethylsulfid

Při testování a analýze chemické propustnosti se použila varianta (1) „Air-Permeable and Semi-permeable Materials Sorbent/Reactant Capacity Testing (Vapor Agent Challenge/Vapor Penetration)“, protokolů načrtnutých v U.S. Army Test and Evaluation Command, Test Operating Procedure 8-2-501 (březen 1997), a (2) Laboratory Methods for Evaluating Protective Clothing Systems Against Chemical Agents, CRDC-SP-84010 (červen 1984). Testování bylo dokončeno v Geomet Technologies, Inc., Gaithersburg, MD. Analytické zařízení a experimentální podmínky byly následující.

Propustnost se určovala za použití přístrojového vybavení sestávajícího ze série testovacích nádobek, do kterých se umístily vzorky fólie nebo laminátu. Celá sestava se navíc umístila do environmentální komory, jejíž teplota se udržovala na 32 °C. Každá nádoba sestávala z horní a spodní části, obecně označovaných jako vrchol a dno nádoby. Obě poloviny nádoby byly opatřeny vstupním a

výstupním portem, které umožňovaly proudění proudů plynu nádobkou a přes povrch vzorku. Teplota proudů plynu se udržovala na 32 °C. Relativní vlhkost těchto proudů plynu se udržovala na specifikovaných hodnotách, které budou podrobně definovány níže. Do horní části nádobek se zavedlo 0,33 µg/cm<sup>3</sup> bis-2-chlorethylsulfidu (chemická struktura Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cl), označovaného jako „2CES“, a nechalo proudit přes vzorek v horní části nádobky. Spodní částí se nechal proudit proud čistého vzduchu. 2CES Výpary, které pronikly vzorkem, se přenesly do proudu vzduchu v dolní části a následně byly zachyceny pevnými sorbenty a působením kapalin.

Plocha vystavená působení 2CES dosahovala 10 cm<sup>2</sup>. Nádobka byla opatřena kroužky, destičkami, svorkami a těsněními, které zajišťovaly bezpečné uchycení vzorku a zabránily vytékání z nádobky ven a protékání mezi oběma polovinami nádobky. Všechny sestavy nádobek se natlakovaly a před provedením samotného testu se prověřilo, zda nedochází k vytékání. Nádobky měly podobu zvětšené varianty, znázorněné na obr. 2.7, Laboratory Methods for Evaluating Protective Clothing Systems Against Chemical Agents, CRDC-SP-84010.

Po kompletním zatížení vzorku v nádobkách v environmentální komoře se všechny vzorky 2 h kondicionovaly při teplotě 32 °C a 50% relativní vlhkosti. Okamžitě po vystavení účinkům 2CES následovala 2h počáteční kondicionační perioda. Rovnováha se ustálila při působení 2CES po dvou hodinách před jímáním proniklého 2CES pro účely analýzy. Po této vyvažovací periodě se zahájilo jímání proniklého 2CES pro účely analýzy, ve kterém se pokračovalo za specifikované teploty a relativní vlhkosti další 3 h. Na konci 3h periody se odstranilo detekční

médium. Kolorimetrickou a fluorometrickou technikou, které jsou popsány ve výše citovaných odkazech, se analyzoval pevný sorbent a kapalina z nárazového zásobníku. Hodnoty pronikání se pro každý vzorek, v každé ze 3h period, zaznamenaly v  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Ze získaných údajů se odvodil stupeň průniku neboli průtok 2CES v  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$ . Propustnost se následně stanovila jako poměr tohoto průtoku ku aktivační koncentraci a zaznamenávala se v jednotce  $\text{cm}/\text{s}$ . Rozlišení a spodní mez detekce u tohoto testu byly  $2,79 \cdot 10^{-5} \text{ cm}/\text{s}$ .

#### Gurleyho test vzduchové rezistence

Rezistence těchto materiálů proti propustnosti vzduchu se hodnotila na Gurleyho densometru (ASTM D726-58), vyráběného společností W. & L. E. Gurley & Sons, za použití standardního tlakového válce,  $100 \text{ cm}^3$  vzduchu a při velikosti otvoru  $5,06 \text{ cm}^2$ . Výsledky jsou zaznamenány ve tvaru čas v sekundách potřebný pro průnik  $100 \text{ cm}^3$  vzduchu plochou  $5,06 \text{ cm}^2$  testovaného materiálu při tlakovém poklesu, měřeno ve tloušťce vzorku  $1,21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

#### Splývavost: Handle-O-Meter

Snadnost ohýbání materiálu a stejně tak sklon k lámavosti se hodnotily za použití testovacího přístroje Handle-O-Meter, model č. 211-5, vyrobeného společností Thwing-Albert Instrument Co., PA. Toto zařízení nutí vzorek do ohybu skrze šterbinový otvor na ploché podložce a měří potřebnou sílu. Pro hodnocení se použil 1000g svazek a vzorky se testovaly za 65% relativní vlhkosti a při teplotě

23 °C. Šířka štěrbinu se nastavila na 0,6 cm. Použité vzorky byly 7,5 cm dlouhé a 2,5 cm široké a při testech byly uspořádány tak, že délka vzorku byla orientována kolmo přes štěrbinu tak, že 2,5 cm délky leželo na každé straně štěrbinu. Výsledek se zaznamenal jako maximální síla potřebná pro ohnutí a protlačení vzorku o šířce 2,5 cm skrze štěrbinu. Vzorek se testoval na obou stranách v oddělených oblastech, přičemž jako výsledná hodnota se vzal průměr získaných hodnot. U materiálů, které by mohly vykazovat výrazně rozdílné fyzikální vlastnosti, v závislosti na jejich orientaci (například tkaniny), se jako další vzorek testoval vzorek, jehož orientace byla o 90° otočena a jako výsledek se potom vzal průměr měření obou vzorků.

#### Příklad 1

Postupem „Polyaminový polymer se substráty: Postup A“ se ze základní směsi 55 % hmotn. polyethyleniminu Lupasol PR 8515 a 45 % hmotn. Araldite GY285 epoxy vytvořil vzorek. Síla povlaku byla přibližně 18 g/m<sup>2</sup>. Do části tohoto materiálu se způsobem „Zabudování zbytků amin-kyselina: Postup A“ a použitím 1% hmotn. kyseliny sírové zavedly zbytky amin-kyselina. U vzorku se hodnotil stupeň propustnosti vodních par a propustnost pro 2CES.

	WTR (g/(m <sup>2</sup> ·den))	Propustnost při 80% RH (cm/s)
Bez zbytků amin-kyselina z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6640	5,81·10 <sup>-4</sup>
Se zbytky amin-kyselina z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11 941	8,71·10 <sup>-5</sup>

RH = relativní vlhkost

Vzorek, do kterého byly zabudovány zbytky amin-kyselina odvozené z kyseliny sírové, vykazoval 1,80násobné zvýšení propustnosti pro vodní páry a 6,67násobné snížení propustnosti pro 2CES při 80% relativní vlhkosti v porovnání se vzorkem, který zbytky amin-kyselina neobsahoval. Toto je příklad, kdy se současně dosáhlo zvýšené ochrany, a to i při zvýšené relativní vlhkosti a zvýšené prodyšnosti. Propustnost pro 2CES při 50% relativní vlhkosti dosahovala u obou vzorků maximálně nejnižší meze detekce.

#### Příklad 2

Pomocí způsobu „Polyaminový polymer se substráty: Postup B“ se ze základní směsi 65 % hmotn. polyethyleniminu a 35 % hmotn. epoxy vytvořil vzorek. Síla povlaku byla přibližně 16 g/m<sup>2</sup>. Do části tohoto materiálu se následně způsobem „Zabudování zbytků amin-kyselina: Postup B“ a za použití 0,59 g 85% vodného roztoku kyseliny fosforečné zabudovaly zbytky amin-kyselina. U vzorků se následně hodnotil stupeň propustnosti vodních par a propustnost pro 2CES.

	WVTR (g/(m <sup>2</sup> ·den))	Propustnost při 80% RH (cm/s)
Bez zbytků amin-kyselina z H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	14 813	3,82·10 <sup>-3</sup>
Se zbytky amin-kyselina z H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10 443	5,61·10 <sup>-5</sup>

Vzorek se zabudovanými zbytky amin-kyselina odvozenými z kyseliny fosforečné si zachoval přibližně 70% propustnost

pro vodní páry vzorku neobsahujícího zbytky amin-kyselina a současně vykazoval propustnost pro 2CES menší než 1,5 % hodnoty vzorku neobsahujícího zbytky amin-kyselina. Tento příklad demonstruje velmi vysoké zvýšení ochrany i při vysoké relativní vlhkosti a při mnohem menším omezení prodyšnosti. Propustnost pro 2CES při 50% relativní vlhkosti dosahovala u obou vzorků maximálně spodní hranice detekce.

### Příklad 3

Směs 56 g pentaethylenhexaminu se smísila se 40 g dimethylftalátu, přičemž obě složky se získaly u společnosti Aldrich Chemical Company, Inc., WI. Smě se 4 h míchala, přibližně při teplotě 60 °C. Získaná kompozice se použila způsobem „Polyaminový polymer se substráty: Postup A“, kde se 40 g kompozice smísilo s 28 g neopentyl-diglycidyletheru Heloxy 68 od společnosti Shell Chemical Company, NJ. Síla povlaku byla přibližně 39 g/m<sup>2</sup>. Část tohoto materiálu se následně modifikovala způsobem „Zabudování zbytků amin-kyselina: Postup C“, při kterém se použilo 6 g IPA a 12 g 2% hmotn. základního vodného roztoku kyseliny sírové. Na závěr se provedlo hodnocení stupně propustnosti vodních par a propustnosti pro 2CES.

	WVTR (g/(m <sup>2</sup> ·den))	Propustnost při 80% RH (cm/s)
Bez zbytků amin-kyselina z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6531	4,16·10 <sup>-3</sup>
Se zbytky amin-kyselina z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14 646	1,78·10 <sup>-3</sup>

Vzorek, ve kterém jsou zabudovány zbytky amin-kyselina odvozené z kyseliny sírové, vykazoval 2,24násobné zvýšení propustnosti vodních par a 2,34násobné snížení propustnosti pro 2CES při 80% relativní vlhkosti v porovnání se vzorkem, který neobsahuje zbytky amin-kyselina. Toto je další příklad, který demonstruje současné zvýšení ochrany a prodyšnosti. Propustnost pro 2CES při 50% relativní vlhkosti dosahovala u obou vzorků maximálně nejnižší meze detekce.

#### Příklad 4

Za použití způsobu „Polyaminový polymer se substráty: Postup A“ a za použití základní směsi 50 % hmotn. Astramol (AM)<sub>16</sub> polypropyleniminu, získaného od společnosti DSM Fine Chemicals, Holandsko, a 50 % hmotn. Araldite GY285 bis-fenolu F epoxy se připravil vzorek. Síla vrstvy byla přibližně 23 g/m<sup>2</sup>. Na protilehlé strany materiálu se pomocí adheziva Rapidex Reactive Hot Melt HL-9588-X od H. B. Fuller, naneseného v odděleném bodovém vzoru, přichytila polyesterová osnovní pletenina (0,037 kg/m<sup>2</sup>) a nylonová plátňová textilie (0,1 kg/m<sup>2</sup>). Plocha strany přiléhající k pletenině byla pokryta adhezivem přibližně ze 44 %, zatímco plocha strany přiléhající k textilií byla pokryta adhezivem přibližně ze 30 %. Část tohoto laminátu se následně zpracovala způsobem „Zabudování zbytků amin-kyselina: Postup C“ přes stranu laminátu, kde byla fixována pletenina, a to za použití 9 g IPA a 16 g 2 % hmotn. základního vodného roztoku kyseliny sírové. Na závěr se provedlo hodnocení stupně propustnosti vodních par a propustnosti pro 2CES.

	WVTR (g/(m <sup>2</sup> ·den))	Propustnost při 80% RH (cm/s)
Bez zbytků amin-kyselina z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1562	5,58·10 <sup>-5</sup>
Se zbytky amin-kyselina z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7182	8,37·10 <sup>-5</sup>

Vzorek, ve kterém jsou zabudovány zbytky amin-kyselina odvozené z kyseliny sírové, vykazoval 4,60násobné zvýšení propustnosti vodních par. Oba vzorky vykazovaly při 80% relativní vlhkosti relativně nízkou propustnost pro 2CES, přičemž vzorek obsahující zbytky amin-kyselina vykazoval pouze 1,50násobné zvýšení propustnosti pro 2CES v porovnání se vzorkem, který neobsahoval zbytky amin-kyselina. Propustnost pro 2CES při 50% relativní vlhkosti dosahovala u obou vzorků maximálně nejnižší meze detekce.

#### Příklad 5

Za použití způsobu „Polyaminový polymer se substráty: Postup B“ a za použití základní směsi 55 % hmotn. polyethyleniminu a 45 % hmotn. epoxy se připravil vzorek. Síla vrstvy byla přibližně 18 g/m<sup>2</sup>. Část tohoto materiálu se následně modifikovala způsobem „Zabudování zbytků amin-kyselina: Postup B“ a za použití 0,17 g kyseliny sírové. Druhá část tohoto materiálu se modifikovala stejným způsobem, ale za použití 0,26 g kyseliny sírové. Na závěr se provedlo hodnocení stupně propustnosti vodních par a propustnosti pro 2CES.

	WVTR (g/(m <sup>2</sup> ·den))	Propustnost při 80% RH (cm/s)
Bez zbytků amin-kyselina z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6914	4,18·10 <sup>-4</sup>
Se zbytky amin-kyselina z 0,17 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 386	5,30·10 <sup>-4</sup>
Se zbytky amin-kyselina z 0,26 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13 540	5,86·10 <sup>-4</sup>

Tyto vzorky naznačovaly zvýšený stupeň propustnosti vodních par se zvýšenou koncentrací, a to tím vyšší, čím vyšší byla koncentrace kyseliny sírové použité pro modifikaci a současně vykazovaly malé zvýšení propustnosti pro 2CES. Propustnost pro 2CES při 50% relativní vlhkosti dosahovala u všech vzorků maximálně nejnižší meze detekce.

#### Příklad 6

Vzorek materiálu z příkladu 5 bez zabudovaných zbytků amin-kyselina se modifikoval způsobem „Zabudování zbytků amin-kyselina: Postup B“, a to za použití 0,34 g kyseliny citrónové. Na závěr se provedlo hodnocení stupně propustnosti vodních par a propustnosti pro 2CES.

	WVTR (g/(m <sup>2</sup> ·den))	Propustnost při 80% RH (cm/s)
Bez zbytků amin-kyselina z kyseliny citrónové	6914	4,18·10 <sup>-4</sup>
Se zbytky amin-kyselina z kyseliny citrónové	8708	2,51·10 <sup>-4</sup>

Vzorek, ve kterém byly zabudovány zbytky amin-kyselina odvozené z kyseliny citrónové, vykazoval 1,26násobné zvýšení propustnosti vodních par a 1,67násobné snížení propustnosti pro 2CES při 80% relativní vlhkosti v porovnání se vzorkem, který neobsahoval zbytky amin-kyselina.

#### Příklad 7

20 g Poly(vinylaminové) volné báze od společnosti Air Products and Chemicals, Inc., Industrial Chemicals Division, PA, s označenou molekulovou hmotností 30 000 až 60 000 a 25% pevným podílem se ručně smísilo s 8 g 25% hmotn. základního vodného roztoku kyseliny sírové, 1 g 25% vodného roztoku hydrátu síranu hlinitého (získaného od společnosti Aldrich) a 0,5 g tris(2,3-epoxypropyl)iso-kyanurátu (získaného od společnosti Aldrich). Dobře promísená směs se za použití 25,4 $\mu$ m licí nálevky odlila na nylonovou textilii (0,106 kg/m<sup>2</sup>, mikrodeniery) získanou od společnosti Milliken. Nálevka se přes textilní substrát přesunula několikrát, ve snaze získat hladký a rovnoměrný povlak. Získaný povlak se následně 15 min vytvrzoval v horkovzdušné konvekční peci při teplotě 150 °C. Vzorek se následně kondicionoval přes noc, při teplotě přibližně 32 °C a 100% relativní hmotnosti. Síla povlaku byla přibližně 140 g/m<sup>2</sup>. Hodnota naměřená pro stupeň propustnosti vodních par byla 15 406 g/(m<sup>2</sup>·den) a pro propustnost pro 2CES byla 8,37·10<sup>-5</sup> cm/s při 80% relativní vlhkosti, což demonstrovalo velmi dobrou ochranu a prodyšnost. Propustnost pro 2CES při 50% relativní vlhkosti dosahovala maximálně nejnižší meze detekce.

Příklad 8

Za použití způsobu „Polyaminový polymer se substráty: Postup A“ a za použití základní směsi 55 % hmotn. Lupasol PR8515 polyethyleniminu a 45 % hmotn. Araldite GY285 bisfenolu F epoxy se připravil vzorek. Síla vrstvy byla přibližně  $18 \text{ g/m}^2$ . Tento materiál se následně modifikoval způsobem „Zabudování zbytků amin-kyselina: Postup A“ a za použití 0,75% hmotn. základního vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Pro stupeň propustnosti vodní páry se získala hodnota  $27 \cdot 10^9 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{den})$ , což demonstrovalo extrémně vysokou prodyšnost. Pro propustnost pro 2CES byla zjištěna hodnota  $5,86 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$  při 80% relativní vlhkosti. Propustnost pro 2CES při 50% relativní vlhkosti dosahovala maximálně nejnižší meze detekce.

Omak byl v případě všech vzorků nižší než 250 a vzorky při hodnocení omaku pomocí měřicího přístroje Handle-O-Meter nevykazovaly zlom ani žádné jiné zjevné poškození. Gurleyho hodnoty byly v případě všech vzorků výrazně delší než 5 s.

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Ochranný povlak proti chemikáliím, v y z n a -  
č e n ý t í m , že obsahuje selektivně propustnou vrstvu  
tvořenou polyaminovým polymerem, ve kterém je alespoň 10 %  
aminů polyaminového polymeru tvořeno zbytky amin-kyselina,  
přičemž kyselinové zbytky zbytků amin-kyselina mají hodnotu  
 $pK_a$  menší než 6,4; a ochranný povlak proti chemikáliím  
vykazuje stupeň propustnosti vodních par alespoň  
2000 g/(m<sup>2</sup>·den) a propustnost pro bis-2-chlorethylsulfid  
maximálně 0,02 cm/s při 80% relativní vlhkosti.

2. Ochranný povlak proti chemikáliím, v y z n a -  
č e n ý t í m , že obsahuje selektivně propustný  
vrstvený kompozit tvořený alespoň jedním substrátem  
propustným pro vodní páry a polyaminovým polymerem, ve  
kterém je alespoň 10 % aminů polyaminového polymeru tvořeno  
zbytky amin-kyselina, přičemž kyselinové zbytky zbytků  
amin-kyselina mají hodnotu  $pK_a$  menší než 6,4; a polyaminový  
polymer tvoří v podstatě kontinuální vrstvu spočívající v  
podstatě na povrchu uvedeného substrátu.

3. Ochranný povlak proti chemikáliím, v y z n a -  
č e n ý t í m , že obsahuje selektivně propustný  
vrstvený kompozit tvořený alespoň jedním substrátem  
propustným pro vodní páry s otevřenými póry a polyaminovým  
polymerem, ve kterém je alespoň 10 % aminů polyaminového  
polymeru tvořeno zbytky amin-kyselina, přičemž kyselinové  
zbytky zbytků amin-kyselina mají hodnotu  $pK_a$  menší než 6,4;

a polyaminový polymer tvoří v podstatě kontinuální vrstvu s tím, že alespoň část polyaminového polymeru spočívá uvnitř substrátu s otevřenými póry.

4. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 2, v y z n a č e n ý t í m , že vykazuje stupeň propustnosti vodních par alespoň  $2000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{den})$  a propustnost pro bis-2-chlorethylsulfid maximálně  $0,02 \text{ cm/s}$  při 80% relativní vlhkosti.

5. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 3, v y z n a č e n ý t í m , že vykazuje stupeň propustnosti vodních par alespoň  $2000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{den})$  a propustnost pro bis-2-chlorethylsulfid maximálně  $0,02 \text{ cm/s}$  při 80% relativní vlhkosti.

6. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 1 nebo 4 nebo 5, v y z n a č e n ý t í m , že polyaminový polymer vykazuje alespoň 6,5 aminových mekviv/g.

7. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 1 nebo 4 nebo 5, v y z n a č e n ý t í m , že je splývavý, má hodnotu omaku maximálně 1000 a v důsledku hodnocení omaku nevykazuje žádná významnější poškození.

8. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 1 nebo 4 nebo 5, v y z n a č e n ý t í m , že polyaminový polymer obsahuje polyalkylamin.

9. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 1 nebo 4 nebo 5, v y z n a č e n ý t í m , že polyaminový polymer obsahuje polyalkylenimin.

10. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že polyaminová polymerní vrstva má tloušťku 5  $\mu\text{m}$  až 100  $\mu\text{m}$ .

11. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 4 nebo 5, v y z n a č e n ý t í m , že polyaminová polymerní složka vrstveného kompozitu má tloušťku 5  $\mu\text{m}$  až 100  $\mu\text{m}$ .

12. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 1 nebo 4 nebo 5, v y z n a č e n ý t í m , že propustnost pro bis-2-chlorethylsulfid je při 80% relativní vlhkosti maximálně 0,002 cm/s.

13. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m , že stupeň propustnosti vodních par dosahuje alespoň 4000 g/(m<sup>2</sup>·den).

14. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že propustnost pro bis-2-chlorethylsulfid je při 80% relativní vlhkosti maximálně 0,0002 cm/s.

15. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 1 nebo 4 nebo 5, v y z n a č e n ý t í m , že alespoň 25 % aminů polyaminového polymeru je tvořeno zbytky amin-kyselina, přičemž kyselinové zbytky zbytků amin-kyselina mají hodnotu  $pK_a$  maximálně 5,0.

16. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 1 nebo 4 nebo 5, v y z n a č e n ý t í m , že polyaminový polymer je zesíťovaný.

17. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 4, v y z n a č e n ý t í m , že substrátem je substrát s otevřenými póry.

18. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 4, v y z n a č e n ý t í m , že substrátem je substrát s uzavřenými póry.

19. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 4, v y z n a č e n ý t í m , že substrátem je substrát v podstatě prostý pórů.

20. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že substrátem s otevřenými póry je napěněný PTFE.

21. Ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m , že má formu laminátu tvořeného alespoň jednou vrstvou textilie.

22. Oděvní výrobek, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 7.

23. Oděvní výrobek, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 21.

24. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje selektivně propustný vrstvený kompozit tvořený dvěma napěněnými PTFE substráty s otevřenými póry propustnými pro vodní páry a polyaminový polymer, přičemž alespoň 10 % aminů polyaminového polymeru je tvořeno zbytky amin-kyselina, kyselinové zbytky zbytků amin-kyselina jsou odvozeny z kyseliny sírové; polyaminový polymer je tvořen polyalkyleniminem a tvoří v podstatě kontinuální vrstvu spočívající mezi substráty, přičemž alespoň část polyaminového polymeru spočívá uvnitř každého substrátu; a splývavý ochranný povlak proti chemikáliím vykazuje stupeň propustnosti vodních par alespoň  $2000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{den})$  a

propustnost pro bis-2-chlorethylsulfid maximálně 0,02 cm/s při 80% relativní vlhkosti.

25. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 24, v y z n a č e n ý t í m , že má stupeň propustnosti vodních par alespoň 4000 g/(m<sup>2</sup>·den) a propustnost pro bis-2-chlorethylsulfid maximálně 0,002 cm/s při 80% relativní vlhkosti.

26. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m , že propustnost pro bis-2-chlorethylsulfid je při 80% relativní vlhkosti maximálně 0,0002 cm/s.

27. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 24, v y z n a č e n ý t í m , že polyalkyleniminem je polyethylenimin.

28. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 24, v y z n a č e n ý t í m , že polyaminový polymer je zesítovaný.

29. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 28, v y z n a č e n ý t í m , že příčné vazby obsahují epoxidové vazby.

30. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 24, v y z n a č e n ý t í m , že alespoň 25 % aminů polyaminového polymeru je tvořeno zbytky amin-kyselina.

31. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 30, v y z n a č e n ý t í m , že alespoň 40 % aminů polyaminového polymeru je tvořeno zbytky amin-kyselina.

32. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 24, v y z n a č e n ý t í m , že má formu laminátu tvořeného alespoň jednou vrstvou textilie.

33. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 24 nebo 32, v y z n a č e n ý t í m , že má hodnotu omaku maximálně 250, přičemž po hodnocení omaku nevykazuje žádné významnější poškození.

34. Oděvní výrobek, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 33.

35. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje selektivně propustný vrstvený kompozit tvořený alespoň jedním substrátem propustným pro vodní páry s otevřenými póry a

polyaminovým polymerem, ve kterém je alespoň 25 % aminů polyaminového polymeru tvořeno zbytky amin-kyselina, přičemž kyselinové zbytky zbytků amin-kyselina mají hodnotu  $pK_a$  menší než 5; polyaminový polymer tvoří v podstatě kontinuální vrstvu s tím, že alespoň část polyaminového polymeru spočívá uvnitř substrátu s otevřenými póry; a splývavý ochranný povlak proti chemikáliím vykazuje stupeň propustnosti vodních par alespoň  $2000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{den})$  a propustnost pro bis-2-chlorethylsulfid maximálně  $0,002 \text{ cm/s}$  při 80% relativní vlhkosti.

36. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 35, v y z n a č e n ý t í m , že polyaminový polymer má alespoň 6,5 aminových mekviv/g a je tvořen polyalkyleniminem.

37. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 35, v y z n a č e n ý t í m , že zbytky amin-kyselina zahrnují kyselinové druhy, které jsou multiprotonové.

38. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 35, v y z n a č e n ý t í m , že polyaminový polymer je zesíťovaný.

39. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 35, v y z n a č e n ý t í m , že selektivně propustný vrstvený kompozit obsahuje druhý substrát

propustný pro vodní páry, kterým je substrát s otevřenými póry, přičemž polyaminový polymer je obsažen mezi dvěma substráty a jeho část spočívá v každém z těchto substrátů.

40. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 35, v y z n a č e n ý t í m , že selektivně propustný vrstvený kompozit obsahuje druhý substrát propustný pro vodní páry, kterým je substrát s uzavřenými póry, přičemž polyaminový polymer je obsažen mezi těmito dvěma substráty.

41. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 35, v y z n a č e n ý t í m , že selektivně propustný vrstvený kompozit obsahuje druhý substrát propustný pro vodní páry, kterým je substrát v podstatě prostý pórů, přičemž polyaminový polymer je obsažen mezi těmito dvěma substráty.

42. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 35, v y z n a č e n ý t í m , že substrátem s otevřenými póry je napěněný PTFE s otevřenými póry.

43. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 39, v y z n a č e n ý t í m , že druhým substrátem s otevřenými póry je napěněný PTFE s otevřenými póry.

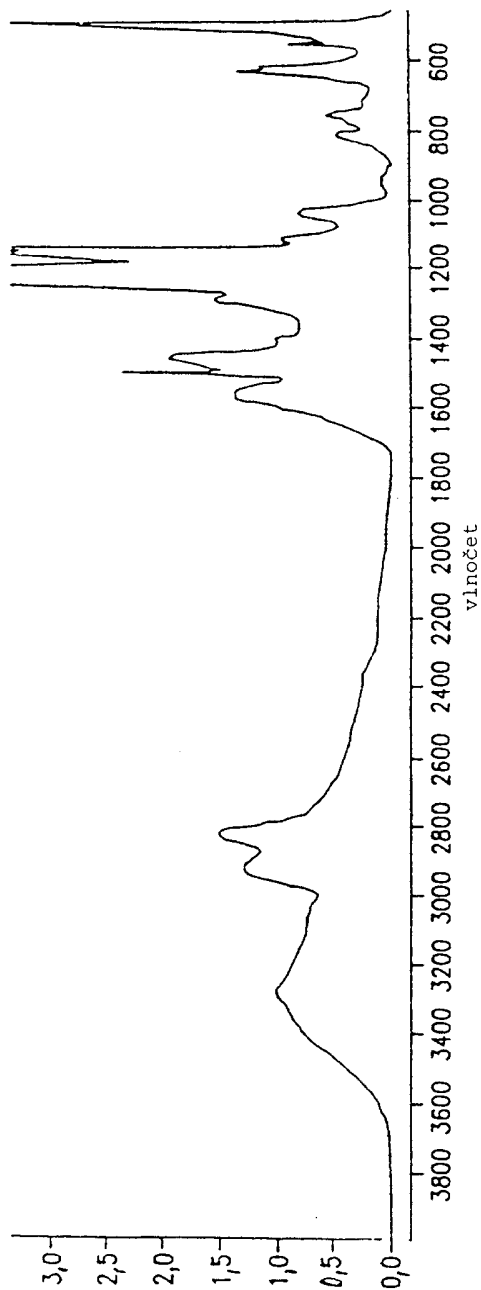
44. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 40 nebo 41, v y z n a č e n ý t í m , že druhý substrát je tvořen polyetherovým polymerem.

45. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 35, v y z n a č e n ý t í m , že má formu laminátu tvořeného alespoň jednou vrstvou textilie.

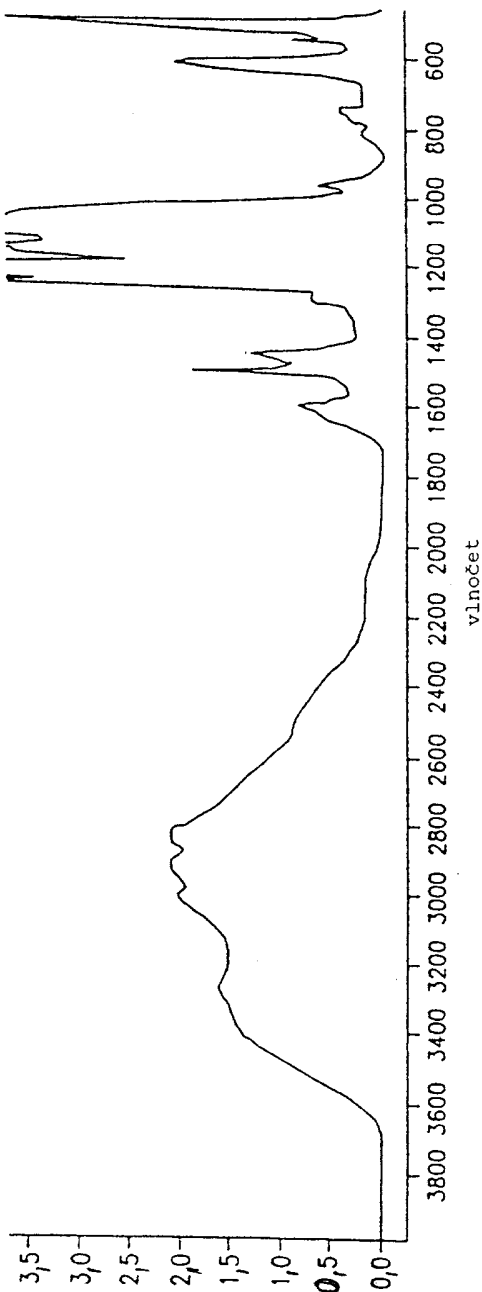
46. Splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 35 nebo 45, v y z n a č e n ý t í m , že má hodnotu omaku maximálně 1000 a po hodnocení omaku nevykazuje žádné významnější poškození.

47. Oděvní výrobek, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje splývavý ochranný povlak proti chemikáliím podle nároku 46.

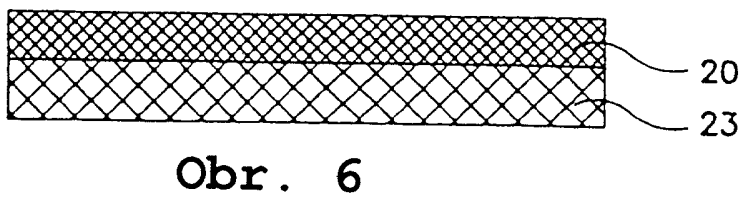
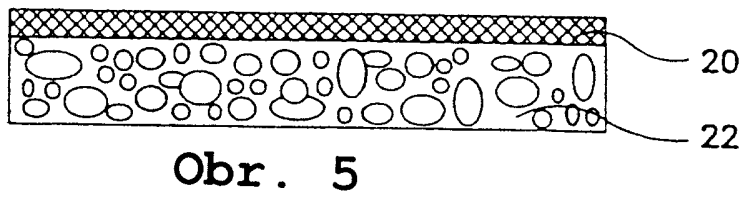
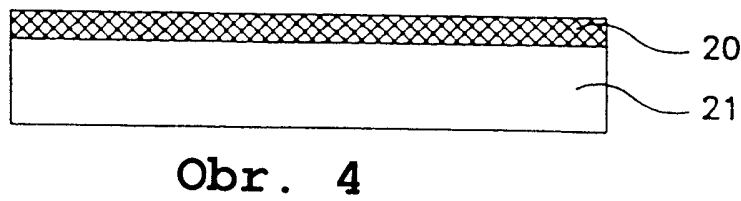
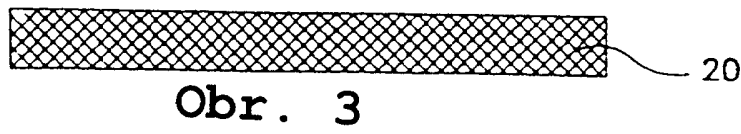
Zastupuje:

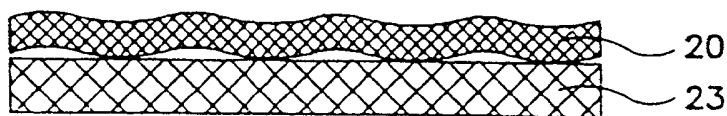


Obr. 1

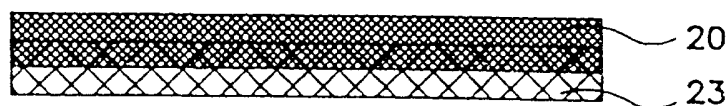


Obr. 2

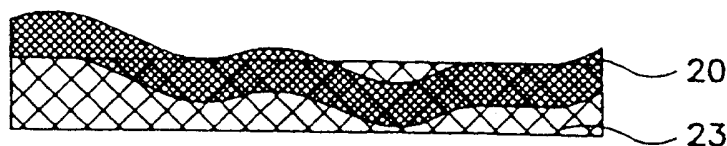




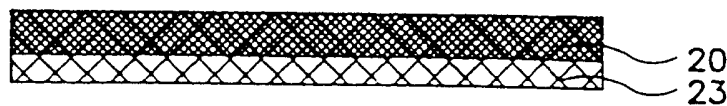
Obr. 7



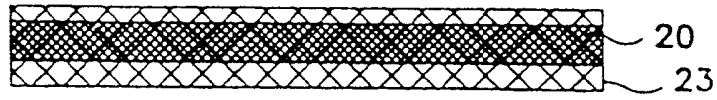
Obr. 8



Obr. 9



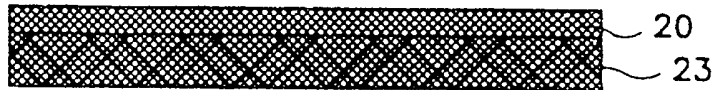
Obr. 10



Obr. 11



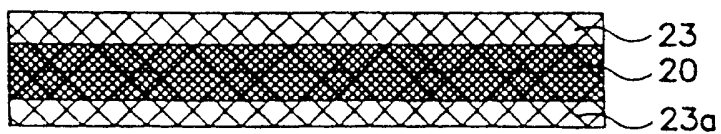
Obr. 12



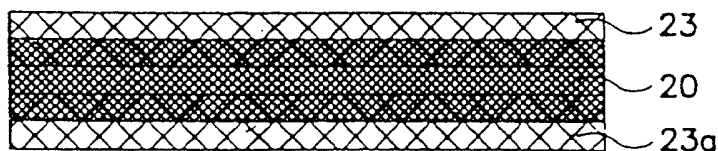
Obr. 13



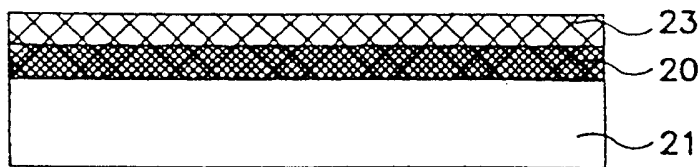
Obr. 14



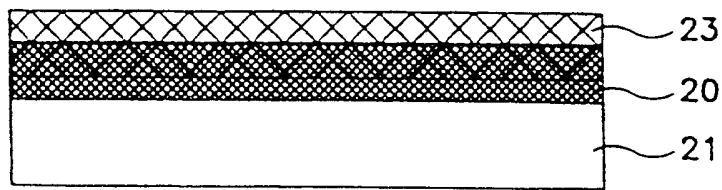
Obr. 15



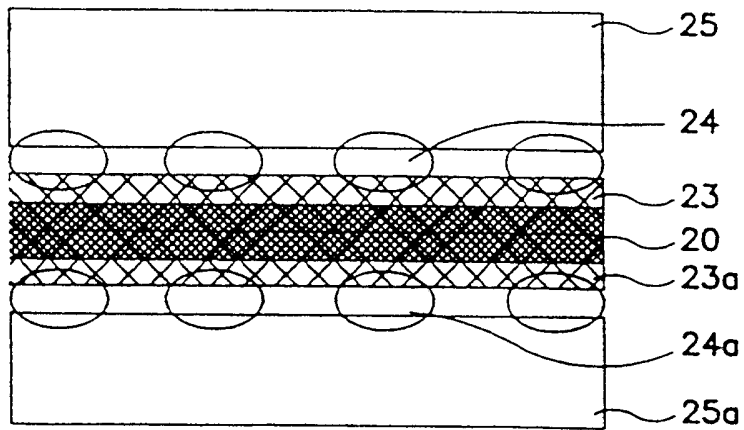
Obr. 16



Obr. 17



Obr. 18



Obr. 19