



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0619670-5 A2**

(22) Data de Depósito: 07/11/2006
(43) Data da Publicação: 11/10/2011
(RPI 2127)



(51) *Int.Cl.:*
B32B 9/00
B32B 27/12
A41D 31/00
C08J 7/04
B32B 37/00

(54) **Título:** MÉTODO PARA A INIBIÇÃO DA PERMEACÃO DE UM AGENTE, ESTRUTURA PROTETORA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, ARTIGO ACABADO, ITEM DE UMA VESTIMENTA E VESTIMENTA MÉDICA

(30) **Prioridade Unionista:** 07/11/2005 US 60/734,326

(73) **Titular(es):** E.I. Du Pont De Nemours And Company

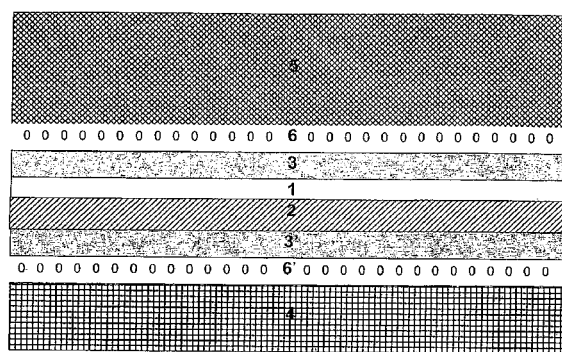
(72) **Inventor(es):** Bryan Benedict Sauer, Edward George Howard Jr., Mark Gary Weinberg, Ralph Birchard Lloyd, Ronald James McKinney

(74) **Procurador(es):** Cristiane Araújo Rodrigues

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006043303 de 07/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/056348de 18/05/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA A INIBIÇÃO DA PERMEACÃO DE UM AGENTE, ESTRUTURA PROTETORA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, ARTIGO ACABADO, ITEM DE UMA VESTIMENTA E VESTIMENTA MÉDICA. A presente invenção se refere a filmes e laminados de quitosana que são fabricados a partir destes filmes. Os filmes e laminados podem ser utilizados para fabricar uma variedade de artigos acabados que podem ser utilizados para fornecer proteção de substâncias químicas perigosas e agentes biológicos.





**“MÉTODO PARA A INIBIÇÃO DA PERMEAÇÃO DE UM AGENTE,
ESTRUTURA PROTETORA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, ARTIGO
ACABADO, ITEM DE UMA VESTIMENTA E VESTIMENTA MÉDICA”**

REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS DE PATENTE RELACIONADOS

5 O presente pedido de patente reivindica o benefício do Pedido de Patente Provisório US 60/734326, depositado em 7 de Novembro de 2005, que é incorporado em sua totalidade como uma parte do mesmo para todos os propósitos.

CAMPO DA INVENÇÃO

10 A presente invenção se refere a laminados preparados em parte a partir de filmes de quitosana contínuos. Em diversas realizações, os laminados são úteis para a fabricação como artigo protetor e são, de preferência, substancialmente impermeáveis aos agentes químicos e biológicos perigosos, mas suficientemente permeáveis ao vapor de água que, se utilizado como vestuário protetor, é ambos protetor e confortável de utilizar.

15 **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Há uma demanda crescente por estruturas que fornecem proteção pessoal contra agentes químicos e biológicos tóxicos. É conhecida a criação de estruturas que são impermeáveis aos vapores e líquidos químicos tóxicos, mas quando utilizada como vestuário, tais estruturas também são,
20 tipicamente, quentes, pesadas e desconfortáveis de se utilizarem.

Um grau de conforto oferecido pela utilização do vestuário como um traje protetor é significativamente afetado pela quantidade de vapor de água que pode permear através do tecido a partir do qual o traje é fabricado. O corpo humano perspira continuamente água como um método para o controle da temperatura corporal. Quando um tecido protetor impede a perda de vapor
25 d'água do corpo, o processo de resfriamento por transpiração é impedido, o que leva a um desconforto pessoal. Quando um traje protetor permite pouca ou nenhuma perda do vapor d'água, a tensão ao calor extremo ou o excesso de

calor podem resultar em um curto período de tempo. Portanto, é desejável que, além da oferta dos maiores níveis de proteção contra as substâncias químicas tóxicas e líquidos, um traje protetor biológico e químico prático deve possuir altas taxas de transmissão de vapor de água. Também é desejável que a
5 estrutura protetora apropriada seja leve no peso e ofereça o mesmo nível elevado de proteção por um longo período de tempo.

No pedido de patente provisório US 10/883.105, os artigos de tecido balísticos e o instrumento protetor que compreende a aramida, o polibenzazol ou as fibras de polietileno de alta performance são tratados com
10 uma solução contendo um agente de quitosana para fornecer os artigos antimicrobianos, prevenindo desta maneira, o desenvolvimento de odor e o crescimento fúngico e bacteriano. O agente de quitosana pode ser aplicado diretamente ao artigo, à fibra ou como um acabamento do tecido.

A presente invenção fornece laminados seletivamente
15 permeáveis que contêm um filme de quitosana contínuo e que podem ser utilizados em artigos para a proteção pessoal, fornecendo um melhor conforto ao usuário em comparação aos artigos impermeáveis.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Um aspecto para a presente invenção é um método para a inibição
20 da permeação de um agente quimicamente ou biologicamente nocivo através de um laminado ou uma estrutura ou item da vestimenta fabricada a partir dos mesmos, ao incluir dentro do laminado um filme de quitosana contínuo.

Outro aspecto da presente invenção é uma estrutura protetora que compreende um filme de quitosana contínuo. Em algumas realizações, a estrutura é
25 um laminado que compreende, ainda, pelo menos uma camada do tecido.

Um aspecto adicional da presente invenção é um artigo acabado que incorpora um laminado que compreende um filme de quitosana contínuo e pelo menos uma camada do tecido. Os artigos acabados incluem os itens da

vestimenta, abrigos e capas protetoras.

Estes e outros aspectos da presente invenção serão evidentes ao técnico no assunto em vista da seguinte descrição detalhada e das reivindicações em anexo.

5

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 é um diagrama esquemático que mostra a estrutura de um tipo de laminado seletivamente permeável de acordo com uma realização da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10

No contexto da presente descrição, uma série de termos deve ser utilizada.

O termo “filme” conforme utilizado no presente significa uma estrutura fina, mas separada que modera o transporte de espécies em contato com a mesma, tais como gases, vapor, aerossol, líquidos e/ou particulados.

15

Um filme pode ser quimicamente ou fisicamente homogêneo ou heterogêneo. Os filmes são, em geral, entendidos como sendo menores do que cerca de 0,25 mm de espessura.

O termo “folha” ou “material laminado” conforme utilizado no presente significa um filme que é pelo menos de 0,25 mm de espessura.

20

A menos que especificado de outra maneira ou evidente pelo contexto particular, o termo “quitosana” conforme utilizado no presente inclui as porções com base em quitosana incluindo a quitosana em si, os sais de quitosana e os derivados de quitosana.

25

O termo “filme de quitosana” conforme utilizado no presente significa um filme que contém pelo menos uma porção com base em quitosana em uma quantidade de pelo menos 50% em peso.

O termo “não poroso” conforme utilizado no presente denota um material ou superfície que não permite a passagem de ar, exceto por difusão.

O termo “filme de quitosana contínuo” conforme utilizado no presente significa um filme de quitosana que possui pelo menos uma superfície não porosa.

O termo “permeável” conforme utilizado no presente significa permitir que líquidos ou gases passem ou se difundam.

5 O termo “seletivamente permeável” conforme utilizado no presente significa que permite a passagem de certas espécies, mas age como uma barreira para outras.

10 O termo “laminado” conforme utilizado no presente significa um material que compreende duas ou mais camadas paralelas de material que são pelo menos parcialmente ligadas entre si.

O termo “substrato” conforme utilizado no presente significa o material sobre o qual um filme é formado a partir da solução.

15 O termo “dispositivo de trabalho” conforme utilizado no presente denota um substrato que é utilizado apenas para a formação do filme e não se torna subsequentemente parte de um laminado.

20 O termo “solúvel” conforme utilizado no presente denota um material que forma uma solução visivelmente transparente quando misturada com um solvente especificado. Por exemplo, um material hidrossolúvel forma uma solução transparente quando misturada com água, enquanto que um material insolúvel em água não forma.

O termo “solução de quitosana” conforme utilizado no presente indica que pelo menos uma porção de quitosana é dissolvida no solvente indicado. Entretanto, os materiais que são insolúveis no solvente indicado também podem estar presentes.

25 O termo “(não) solubilizar” conforme utilizado no presente significa fornecer um material (in)solúvel em um solvente especificado.

O termo “nocivo à saúde humana” conforme utilizado no presente significa causar danos aos humanos como uma consequência de uma exposição

aguda ou crônica através do contato dérmico; ingestão ou respiração.

Nas realizações preferidas, os filmes de quitosana e os laminados feitos a partir dos mesmos são substancialmente impermeáveis a certos agentes biológicos e químicos. Frequentemente, é desejável que os filmes e os laminados sejam pelo menos 99% impermeáveis a certos agentes, mesmo até 100% impermeáveis.

Em uma realização, a presente invenção fornece uma estrutura protetora, fabricada a partir de um filme de quitosana contínuo ou um laminado seletivamente permeável contendo um filme de quitosana contínuo. O termo “estrutura”, conforme utilizado no presente com relação às estruturas fabricadas a partir do filme de quitosana contínuo, incluem camadas simples e camadas múltiplas de filmes de quitosana contínuos. Os filmes de quitosana podem ser utilizados para fabricar laminados. As estruturas também podem ser utilizadas em artigos e itens das vestimentas protetoras contra a exposição ao agente biológico ou químico que é nocivo à saúde humana. As realizações específicas incluem os artigos acabados, incluindo os artigos de vestimentas, fabricados a partir de um filme de quitosana contínuo ou um laminado seletivamente permeável contendo um filme de quitosana contínuo.

Em outras realizações, a presente invenção fornece métodos para a inibição da permeação de um agente quimicamente ou biologicamente nocivo através de um laminado seletivamente permeável ou através de um artigo ou item da vestimenta fabricada a partir da mesma, ao incluir dentro do laminado seletivamente permeável um filme de quitosana contínuo.

Nas realizações adicionais, a presente invenção fornece métodos para a fabricação de uma estrutura de proteção contra a exposição a um agente biológico ou químico que é nocivo à saúde humana, e métodos de fabricação dos itens das vestimentas, ao incorporar na estrutura ou item da vestimenta um laminado seletivamente permeável contendo um filme de quitosana.

Pelo fato dos laminados serem seletivamente permeáveis, foi descoberto que uma estrutura fabricada a partir dos mesmos fornece uma barreira protetora que inibe a permeação através do laminado e, portanto, através da estrutura, dos agentes biológicos ou químicos que podem ser nocivos aos humanos enquanto mantém a permeabilidade ao vapor de água suficiente para manter o conforto pessoal quando o laminado é utilizado para fabricar um item da vestimenta.

Os laminados seletivamente permeáveis descritos no presente contêm um filme de quitosana contínuo. Em uma realização, o laminado é um filme de quitosana depositado a partir de uma solução em um substrato. Em outra realização, o laminado é um filme de quitosana aderido a uma camada, por exemplo, de filme de poliuretano pela ligação térmica. Em outra realização, um filme de quitosana contínuo moldado em um substrato ou um filme de quitosana termicamente ligado a outra camada é ligado a uma ou mais camadas do tecido, pelo adesivo. O adesivo pode estar na forma de tiras ou, de preferência, de pontos, para fornecer uma camada descontínua de adesivo, a fim de não bloquear a passagem de gases e/ou líquidos através do laminado seletivamente permeável. A Figura 1 ilustra uma realização de um laminado seletivamente permeável que poderia ser utilizado, por exemplo, em um artigo ou vestimenta. Na uma realização mostrada, o laminado contém os seguintes elementos: um filme de quitosana contínuo (1); um substrato ao qual o filme de quitosana contínuo é aderido (2); camadas adicionais (3, 3'); um revestimento interno (4); uma cobertura externa (5) e um adesivo. Entretanto, nem todas as realizações dos laminados seletivamente permeáveis contêm todos os elementos mostrados na Figura 1.

FILME DE QUITOSANA CONTÍNUO

A quitosana é o nome comumente utilizado para o poli-[1-4]- β -D-glicosamina. Ela está disponível comercialmente e é quimicamente derivado da

quitina, que é um poli-[1-4]- β -N-acetil-D-glucosamina que, por sua vez, é derivado das paredes celulares dos fungos, as coberturas dos insetos e, em especial, dos crustáceos. Na preparação a partir da quitina, os grupos acetila são removidos e, na quitosana utilizada no presente, o grau de desacetilação é de pelo menos cerca de 60% e é, de preferência, pelo menos cerca de 85%. Como o grau de desacetilação aumenta, ele se torna mais fácil de dissolver a quitosana em si no meio ácido.

As porções com base na quitosana apropriadas incluem a quitosana em si, os sais de quitosana e os derivados de quitosana. Os exemplos representativos dos derivados de quitosana apropriados para a utilização na presente invenção incluem o N- e o O-carboxialquil quitosana. O número do peso molecular médio (M_n) na solução aquosa de quitosana utilizada no presente é de pelo menos cerca de 10.000.

O filme de quitosana pode ser moldado a partir da solução. Entretanto, se for desejável moldar um filme de quitosana a partir de uma solução aquosa, a quitosana é primeiro solubilizada, uma vez que a quitosana em si não é hidrossolúvel. De preferência, a solubilidade é obtida pela adição de quitosana a uma solução diluída de um ácido hidrossolúvel. Isto permite que a quitosana reaja com o ácido para formar um sal hidrossolúvel, referido no presente como um "sal de quitosana" ou "quitosana como o seu (ânion ácido)", por exemplo, "quitosana como seu acetato" se o ácido acético foi utilizado. Os derivados de quitosana, tais como o N- e o O-carboxialquil quitosana que são hidrossolúveis podem ser utilizados diretamente em água sem a adição do ácido.

O ácido utilizado para solubilizar a quitosana pode ser inorgânico ou orgânico. Os exemplos dos ácidos inorgânicos apropriados incluem, sem limitação, o ácido clorídrico, ácido sulfâmico, ácido sulfúrico quente, ácido fosfórico e ácido nítrico. Os ácidos orgânicos apropriados podem ser selecionado a partir do grupo que consiste em ácidos mono-, di- e

policarboxílicos hidrossolúveis. Os exemplos incluem, sem limitação, o ácido fórmico, ácido acético, ácido pimélico, ácido adípico, ácido o-ftálico e ácidos orgânicos halogenados. Os outros ácidos apropriados estão descritos na patente US 2.040.880. As misturas dos ácidos também podem ser utilizadas.

- 5 Os ácidos voláteis, isto é, aqueles com um ponto de ebulição inferior a cerca de 200° C, são preferidos.

A quantidade de ácido utilizado para solubilizar a quitosana pode ser selecionada para controlar a viscosidade. Se for adicionado muito pouco ácido, a solução resultante pode ser muito viscosa para moldar um filme fino
10 e/ou ser filtrado. A quantidade desejada de ácido utilizado também irá depender da concentração de quitosana desejada na solução final. Isto também irá depender do peso molecular e do grau de desacetilação da quitosana de partida, uma vez que aquelas propriedades determinam a concentração molar dos grupos amino ($-NH_2$) disponíveis para reagirem com o
15 ácido. De preferência, cerca de um equivalente ácido é adicionado por mol do grupo amino quitosana ($-NH_2$).

A concentração apropriada de quitosana na solução final irá variar dependendo de como a solução será aplicada e também do peso molecular da quitosana, a medida em que uma menor concentração pode ser desejada para uma
20 quitosana de peso molecular relativamente elevada. Os métodos de aplicação diferentes trabalham melhor com as soluções de diferentes viscosidades, mas tipicamente a solução irá conter de cerca de 0,1 a cerca de 15% em peso de quitosana, com base no peso combinado total da solução e da quitosana.

A solução de quitosana da qual o filme é preparado pode incluir
25 os polímeros orgânicos, incluindo sem limitação, os polímeros naturais, tais como o amido ou a celulose e os polímeros sintéticos tais como os poliuretanos, poliamidas e poliésteres. Tais polímeros também podem ser solúveis ou insolúveis na solução de quitosana. Por exemplo, uma poliamida

pode ser dissolvida em uma solução de quitosana e de ácido fórmico, enquanto uma suspensão de poliuretano em água iria permanecer uma suspensão quando adicionada a uma solução de quitosana/ ácido acético.

A solução de quitosana a partir da qual o filme é preparado pode
5 incluir as cargas inorgânicas, incluindo sem limitação, as esferas de vidro, bolhas de vidro, argilas (por exemplo, sepiolita, atapulgita e montmorilonita) e similares. As pequenas quantidades de cargas, de preferência, inferiores a 10% em peso, poderiam ser utilizadas para aumentar a estabilidade térmica, o módulo e as propriedades de barreira do filme de quitosana onde este é desejável.

10 A solução de quitosana a partir da qual o filme é preparado pode incluir os aditivos, tais como os retardantes de chama, plastificantes, estabilizantes, endurecedores, e similares, para melhorar diversas propriedades do filme de quitosana, tais como a resistência, flexibilidade, resistência ao fogo e estabilidade dimensional. Por exemplo, a flexibilidade do
15 filme quando úmido pode ser melhorada pela adição de cetoácidos, tais como ácido glioxílico e ácido levulínico, que reage com a quitosana para formar as quitosanas de N-(carboximetilideno) (vide, por exemplo, R. A. A. Muzzarelli et al., *Carbohydrate Research* (1982), 107, 199 – 214; R. A. A. Muzzarelli et al., *Biotechnology and Bioengineering* (1985), 27, 1115 – 1121). A quitosana de N-
20 (carboximetilideno) não podem ser solubilizadas pelo tratamento com calor e são fisicamente flexíveis na presença de umidade. Em outros exemplos, a não solubilidade do file pode ser obtida pela adição de açúcares, tais como glicose e frutose à solução de quitosana. Os aditivos para uma solução de quitosana podem ser solúveis na solução ou eles podem estar presentes como o material
25 insolúvel disperso. A adição de açúcares e ácidos di- e multi-funcionais pode reduzir as exigências térmicas para tornar a quitosana insolúvel. Com estes aditivos, as temperaturas de anelamento de cerca de 100° C a 120° C por cerca de 1 a 10 minutos causa a insolubilidade. Os aditivos estão presentes em

menos de 50% em peso; com base no peso da quitosana mais os aditivos.

O filme de quitosana pode ser preparado pela moldagem de uma solução de quitosana diretamente sobre um substrato que será incorporado junto com o filme em um laminado. Alternativamente, a solução de quitosana
5 será moldada em um dispositivo de trabalho, tal como uma superfície lisa, tal como vidro ou filme polimérico (por exemplo, filme de poliéster). Caso o filme for moldado sobre um dispositivo de trabalho, o filme será então seco, destacado e depois incorporado em um laminado em uma etapa separada.

A solução pode ser aplicada a um substrato por qualquer de uma
10 variedade de métodos conhecidos no estado da técnica. Para um processo em pequena escala, tal como uma amostra de teste de laboratório, a solução é tipicamente aplicada utilizando uma lâmina raspadora. Os métodos disponíveis para revestir as superfícies que são planas e possuem superfícies irregulares incluem, sem limitação, o revestimento por spray, revestimento por
15 gotejamento e revestimento por rotação (*spray coating*, *dip coating* e *spin coating*). Em um processo comercial, a solução poderia ser aplicada, por exemplo, à rede móvel utilizando métodos que incluem, sem limitação, revestimento por rolo reverso, bobinamento ou haste de Meyer, gravura off-set e indireta, matriz com ranhura, lâmina, fundido a quente, cortina, faca sobre
20 rolo, extrusão, faca de ar, spray, tela giratória, cascata multi-camadas, co-extrusão, menisco, vírgula e microgravura. Estes e outros métodos apropriados são descritos por Cohen and Gutoff em *Coating Processes* em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [John Wiley & Sons, 5ª edição (2004), Volume 7, págs 1 – 35]. O método selecionado irá depender de diversos fatores,
25 tais como a reologia da solução a ser aplicada, a espessura do filme úmido desejada, a velocidade de um substrato que está se deslocando e a precisão de revestimento requerida como uma porcentagem da espessura total.

A solução aplicada é então seca por quaisquer meios apropriados

conhecidos no estado da técnica, tais como a exposição ao forno de ar quente, a secagem por choque de ar ou a secagem radiativa (por exemplo, infravermelho ou microondas) (vide, em geral, Cohen and Gutoff, op. cit). O resultado da secagem neste estágio é um filme contínuo. Se a quitosana for dissolvida em uma solução aquosa de um ácido volátil, isto é, um ácido cujo ponto de ebulição é inferior a cerca de 200° C, a exposição ao ar ambiente pode ser suficiente para a secagem e a secagem irá remover o ácido, bem como a água.

Se um filme neste estágio é solúvel em água, ele pode ser produzido insolúvel em água pelo aquecimento; pela reação do mesmo com um reagente reticulante; pelo tratamento com uma base forte; ou por uma combinação de dois ou mais destes métodos. Por exemplo, uma moldagem do filme a partir de uma solução ácida pode ser produzida insolúvel em água pelo tratamento a quente após o filme ter sido formado e seco, por exemplo, pelo aquecimento de cerca de 100° C a cerca de 260° C, por cerca de 0,1 a cerca de 60 minutos ou, de maior preferência, de cerca de 100° C a 180° C por cerca de 1 a 10 minutos. O tratamento a quente mais a utilização de um agente reticulante também poderia ser utilizado para conferir o filme de quitosana insolúvel.

O filme também pode ser produzido insolúvel pela adição de qualquer de uma variedade de agentes reticulantes a uma solução antes de um filme ser moldado do mesmo. Um agente reticulante é um aditivo reativo que cria ligações, isto é, reticulações, entre as cadeias poliméricas. Os exemplos de agentes reticulantes para a quitosana incluem, sem limitação, o glutaraldeído (J. Knaul et al., *Advances in Chitin Science* (1998), 3 399 – 406), epíclorohidrina (patente US 5.015.293), e ácidos di- e tri-carboxílicos incluindo os ácidos succínicos, málico, tartárico e cítrico (M. Bodnar, Magdolna et al., *Abstracts of Papers*, 228^a ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 22 – 26, 2004 (2004), Poly-179). Os diácidos tais como o ácido adípico e outros ácidos multifuncionais, tais como o ácido levulínico, ácido glioxílico ou ácidos

orgânicos halogenados, podem ser utilizados para fabricar a solução de quitosana. Com estes aditivos, as temperaturas de cerca de 100° C a 120° C por cerca de 1 a 10 minutos podem causar a insolubilidade. Os agentes reticulantes também podem ser aplicados ao filme após eles serem secos.

5 O filme também pode ser produzido insolúvel em água ao colocar o filme em contato com uma base e, então, lavar, o que converte o filme da forma de sal de quitosana em quitosana livre. Se o filme a ser tratado com base é ligado a um substrato, a composição e a concentração da base serão influenciadas pela natureza do substrato (por exemplo, sua reatividade em
10 relação à base) e as condições de processamento (por exemplo, temperatura e tempo de contato, processo contínuo *versus* batelada). Tipicamente, a base é uma solução aquosa de hidróxido de sódio de 1% a 10% em peso e os tempos de contato típicos são de 30 segundos a 3 horas na temperatura ambiente. O tratamento a quente mais o contato com a base poderiam ser utilizados conferir
15 o filme insolúvel.

MATERIAIS DO SUBSTRATO

Embora um filme de quitosana livre possa ser incorporado ao artigo protetor, ele também pode ser aderido a um substrato. Com referência à Figura 1, um filme de quitosana 1 pode ser preparado pela moldagem de uma
20 solução de quitosana diretamente em um substrato 2 que será incorporado junto com o filme em um laminado. Ele também pode ser moldado em uma superfície de trabalho como o filme PET e revestido com uma camada ou camadas adicional(is) antes ou após a superfície de trabalho ser removida e descartada. Em certos casos, o substrato sobre o qual um filme de quitosana
25 pode ser preparado pode por si próprio ser uma folha ou filme contínuo, contanto que a permeabilidade do substrato ao vapor de água sob as condições de uso seja adequada para o uso final específico. Por exemplo, uma vestimenta iria requerer uma permeabilidade ao vapor de água muito maior do

que uma tenda ou uma lona.

Um substrato apropriado possuirá pelo menos uma superfície que é lisa, isto é, essencialmente sem protruções acima do plano do substrato que são maiores do que a espessura desejada do revestimento de quitosana que
5 será transformado no filme. Assim, uma superfície do substrato mais lisa é requerida quando a espessura desejada do revestimento de quitosana é 25 μm do que quando é de 100 μm .

Um substrato apropriado pode ser, por exemplo, um filme, uma
10 folha cuja permeabilidade ao vapor de água sob as condições de uso é adequada para o uso final particular, uma membrana microporosa (isto é, uma em que o tamanho do poro típico é de cerca de 0,1 a 10 μm de diâmetro), ou um artigo preparado a partir de qualquer um dos anteriores. É preferível que a superfície do substrato preferida que estará em contato com o filme de quitosana seja lisa e não porosa. Os materiais do substrato apropriados
15 incluem os filmes poliméricos polares, incluindo os elastômeros, polímeros vítreos e materiais semi-cristalinos. Um polímero polar possui forças de dispersão e dipolo-dipolo, enquanto um polímero não polar possui apenas as forças atrativas dispersivas. Os polímeros polares contêm, em geral, uma fração substancial de oxigênio e nitrogênio contendo grupos, enquanto os
20 polímeros não polares contêm uma fração substancial de hidrocarboneto ou fluorcarboneto com grupos contendo pouco oxigênio e nitrogênio.

Os exemplos dos materiais de substratos apropriados incluem, sem limitação, o copolímero de tetrafluoroetileno de ácido perfluorsulfônico Nafion[®] (disponível pela E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington,
25 Delaware, USA), poliuretanos (por exemplo, filmes de poliuretano disponíveis pela Omniflex Co., Greenfield, Massachusetts, USA), copolímeros de poliamida em bloco de poliéter (por exemplo, amidas em bloco de poliéter Pebax[®] disponíveis pela Arkema, Paris, França), copolímeros de poliéster em

bloco de poliéter, copolímeros em di- e tri-bloco de estireno – poliolefina sulfonados e homopolímeros de copolímeros de álcool polivinílico.

CAMADAS ADICIONAIS

Os laminados protetores descritos no presente compreendem um
5 filme de quitosana contínuo e pelo menos uma camada do tecido. Conforme apropriado, as camadas adicionais (por exemplo, uma segunda camada do tecido ou uma membrana microporosa) pode ser utilizada em um laminado com o objetivo de (a) criar uma estrutura compósita que protege o filme de quitosana do um ambiente que pode degradar seu desempenho, e/ou (b) criar
10 um laminado e, portanto, potencialmente uma estrutura compósita do mesmo, que possui as características em adição a aquelas oferecidas apenas pelo filme de quitosana e pelo menos uma camada do tecido, e/ou (c) melhorar o desempenho da estrutura final. Por exemplo, os filmes adicionais ou as membranas microporosas podem ser aplicados às superfícies externas do filme
15 de quitosana e, onde presente, o substrato, conforme mostrado na Figura 1 (3, 3') pelo revestimento, laminação térmica e outros meios conhecidos no estado da técnica, para proteger a quitosana e os filmes de substratos do pó e de líquidos ou dos danos ou físicos. Uma ou mais camadas dos tecidos balísticos podem ser utilizados para absorver o impacto de um projétil e proteger o
20 usuário do dano.

Em muitos usos finais, em particular, vestimentas, o filme de quitosana contínuo (e seu substrato associado, onde presente) é incorporado em uma estrutura que inclui uma camada externa do material (uma "cobertura externa",
5 na Figura 1) que é exposta ao ambiente e/ou ao revestimento interno 4.

25 Os materiais externos e internos podem, cada um ser selecionados por razões funcionais, tais como aspereza, resistência balística e resistência à abrasão ou ao rompimento, bem como para proporcionar uma sensação confortáveis e uma aparência moderna para vestir. Os materiais

coloridos ou padrão também podem ser utilizados como camadas externas para introduzir características de camuflagem em aplicações militares. Os materiais de cobertura externa e revestimento interno são tipicamente tecidos ou membranas microporosas.

5 Os tecidos podem ser tecidos ou não tecidos (por exemplo, estruturas de folhas não tecidas criadas pelos processos de ligação por fiação/ por via fundida ou pela eletrofiação conforme descrito em, por exemplo, Z.-M. Huang et al., *Composites Science and Technology* (2003), 63, 2223 – 2253). Os tecidos podem ser preparados a partir de qualquer fibra natural ou sintética
10 apropriada para o uso final específico intencionado. Os tecidos preferidos podem ser preparados a partir de aramidas, náilon, poliésteres, algodão e misturas que compreendem quaisquer destes, tais como, mas não limitados a, misturas de fibras de náilon e algodão (“NYCO”). O termo “náilon” conforme utilizado no presente se refere às poliamidas exceto as aramidas. Uma aramida
15 é uma poliamida aromática, em que pelo menos 85% das ligações amida (-CONH) estão ligadas diretamente a dois anéis aromáticos. As fibras retardantes da chama, incluindo as aramidas (de preferência, até 40%) podem ser misturadas com uma aramida para influenciar o desempenho térmico do tecido e o conforto. Uma aramida apropriada pode estar na forma de um
20 copolímero que pode possuir tanto quanto 10% das outras diamina(s) substituídas pela diamina da aramida ou tanto quanto 10% de outros cloreto(s) diácidos substituídos pelo cloreto diácido da aramida. A *p*-aramida seria preferida em um tecido conforme utilizado na presente invenção, e o poli(tereftalamida de *p*-fenileno) (PPD-T) é a *p*-aramida preferida. As *m*-
25 aramidas também podem encontrar utilização na presente invenção, e o poli(isoftalamida de *m*-fenileno) (MPD-I) é a *m*-aramida preferida. As fibras de *p*-aramida e *m*-aramida e os fios particularmente apropriados para o uso na presente invenção são aqueles comercializados respectivamente sob as

marcas comerciais de Kevlar® and Nomex® (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington Delaware, EUA), e Teijinconex®, Twaron® e Technora® (Teijin Ltd., Osaka, Japão), e os produtos equivalentes oferecidos pelos outros. Tipicamente, o tecido de aramida seria utilizado na cobertura externa e o revestimento interno seria mais propenso de conter o tecido, tal como o poliéster, náilon, algodão ou suas misturas, embora as *m*-aramidas possam ser utilizadas como parte do revestimento interno, bem como para melhorar a resistência ao fogo.

Os filmes e as membranas microporosas podem ser preparados a partir de qualquer material natural ou sintético apropriado para o uso final específico intencionado. Os exemplos de filmes e membranas microporosas que podem ser utilizados como um componente dos revestimentos internos ou camadas externas incluem, sem limitação, as membranas de poli(tetrafluoretileno) expandidas, tais como aquelas comercializadas com o nome comercial de Gore-Tex® (W. L. Gore & Associates, Inc., Newark, Delaware, EUA); membranas microporosas de poliuretano hidrofóbicas (vide, por exemplo, S. Brzeziński et al., *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, janeiro /dezembro de 2005, 13(6), 53 – 58); (poli)propileno microporoso disponível, por exemplo, pela 3M (St. Paul, Minnesota, USA); filmes finos de poliuretano termoplásticos, tais como aqueles comercializados com o nome comercial de Transport® Brand Film pela Omniflex (Greenfield, Massachusetts, EUA); amida em bloco de poliéter Pebax® pela Arkema (Paris, França); e Camada Ativa DuPont™, um filme de poliéster disponível pela E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, EUA).

FABRICAÇÃO

Os laminados seletivamente permeáveis descritos no presente podem ser reunidos utilizando quaisquer de uma das operações de costura, persponto, grampeamento ou adesão, tal como prensagem térmica, conhecido

no estado da técnica.

Com referência a Figura 1, as camadas a serem reunidas incluem o filme de quitosana 1 e pelo menos uma outra camada. Por exemplo, se o filme de quitosana for moldado em um dispositivo de trabalho, o filme é então seco e destacado como um filme livre. As outras camadas poderiam ser adicionadas antes ou após o destacamento do dispositivo de trabalho. Então, ele pode ser ligado a outra camada (por exemplo, substrato, camada externa, revestimento interno) utilizando um adesivo, tal como um adesivo com base em poliuretano. O adesivo pode estar presente como uma camada contínua, uma matriz de pontos adesivos ou em uma série de padrões alternativos, tais como linhas ou curvas. O adesivo pode ser aplicado em uma variedade de modos incluindo o rolo de gravura ou pulverização.

Para fabricar uma estrutura ou outro artigo a partir de um laminado descrito no presente, tal como um item de vestimenta, o laminado pode ser prensado entre os tecidos (adicionais). A ligação entre a estrutura do filme e os tecidos pode ser contínua ou semi-contínua, por exemplo, com pontos adesivos ou filmes. Alternativamente, a ligação pode ser descontínua, por exemplo, ao costurar as extremidades juntas, um arranjo freqüentemente citado como um “revestimento de caimento” (“*hung liner*”). Outros meios de ligação descontínua podem incluir o uso de tiras ou zíperes de Velcro®.

UTILIZAÇÕES

O laminado, bem como o filme de quitosana contínuo por si próprio, é seletivamente permeável, possuindo uma Taxa de Transporte do Vapor de Umidade (“MVTR”) de pelo menos 2 kg/ m²/ 24h, enquanto a taxa de transporte dos materiais nocivos à saúde humana é pequena o suficiente para evitar a ocorrência de lesões, doenças e morte. A taxa de transporte específica requerida irá necessariamente depender do material prejudicial específico; por exemplo, o NFPA 1994, 2006 Revision requer < 0,4 µg/cm² uma hora de

permeação cumulativa para o gás mostarda e $< 1,25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ para o soman, ambas as exigências são satisfeitas para os laminados e o filme de quitosana contínuo que ele contém. Conseqüentemente, os laminados, bem como o filme de quitosana contínuo por si próprio, podem ser utilizados para a fabricação, ou
5 como componente, de uma variedade de artigos de fabricação, incluindo os artigos das vestimentas protetoras, em especial, para vestuário, roupas ou outros itens para proteger o usuário ou usuários contra danos ou lesões quando causados pela exposição aos agentes biológicos e/ou químicos incluindo, sem limitação, aqueles agentes potencialmente utilizados em um
10 ambiente de combate e materiais identificados como “Químicos Industriais Tóxicos” (TICs) ou “Materiais Industriais Tóxicos” (TIMs); vide, por exemplo, o *Guide for the Selection of Chemical and Biological Decontamination Equipment for Emergency First Responders*, NIJ Guide 103 – 00, volume I, publicado pelo National Institute of Justice, U.S. Department of Justice (outubro de 2001),
15 incorporado no presente como referência. Os poucos exemplos de TICs são o fosgeno, cloro, parationa e acrilonitrila. A permeabilidade do laminado ou uma camada no laminado para as substâncias específicas pode ser determinada pelos diversos métodos incluindo, sem limitação, aqueles descritos na norma ASTM F739-91, *Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to*
20 *Permeation by Liquids or Gases Under Conditions of Continuous Contact*.

Em uma realização, o item da vestimenta é útil para proteger a classe militar contra a exposição dérmica aos agentes biológicos e químicos potencialmente encontrados em um ambiente de combate. Os exemplos de tais agentes incluem, sem limitação, os agentes de gás nervoso, tais como sarin
25 (“GB”, metilfosfonofluorado de o-isopropila), soman (“GD”, metilfosfonofluorado de o-pinacolila), tabun (“GA”, N,N-dimetilfosforamidocianato de o-etila), e VX (metilfosfonotiolato de o-etila S-2-diisopropilaminoetila); agentes vesicantes, tais como as mostardas de enxofre (por exemplo, bis(2-cloroetila)sulfeto e

bis(2-cloroetiltio)metano)); levisitas, tais como o 2-clorovinildicloroarsenamina; mostardas de nitrogênio, tais com o bis-(2-cloroetil)etilamina ("HN1"); gases lacriméjantes e agentes de controle do tumulto público, tais como o cianeto de bromobenzila ("CA") e o cloreto de fenilacila ("CN"); patógenos humanos, tais
5 como viroses (por exemplo, virose de encefalite, vírus ebola), bactéria (por exemplo, *Rickettsia rickettsii*, *Bacillus anthracis*, *Clostridium botulinum*), e toxinas (por exemplo, ricina, toxinas da cólera). Um patógeno humano é um microorganismo que causa doenças em humanos.

Em uma realização adicional, o item do equipamento útil para
10 proteger o corpo de socorristas dos agentes biológicos ou químicos conhecidos e desconhecidos potencialmente encontrados em uma situação de resposta à emergência. Ainda, em outra realização, o item pretende proteger o corpo de limpeza dos agentes biológicos ou químicos durante uma situação de resposta do material nocivo. Os exemplos do material danoso em adição a aqueles listados
15 acima incluem certos pesticidas, em particular, os pesticidas de organofosfato.

Tais roupas, vestimentas ou outros itens incluem, sem limitação os revestimentos de parede, trajes protetores, casacos, jaquetas, vestimentas protetoras de uso limitado, roupa para chuva, calça de esqui, luvas, meias, botas, sapatos e coberturas de botas, calças, capas, chapéus, mascaras e camisas.

20 Em outra realização, os laminados podem ser utilizados para criar uma capa protetora, tal como uma lona ou um abrigo coletivo, tal como uma tenda, para proteger contra os agentes de combate biológicos e/ou químicos.

Além disso, os laminados podem ser utilizados em diversas aplicações médicas como proteção contra os agentes biológicos e/ou químicos
25 tóxicos. Em uma realização, os laminados poderiam ser utilizados para construir os itens do equipamento para o cuidado da saúde dos trabalhadores, tais como jalecos médicos ou cirúrgicos, luvas, chinelos, sapatos ou coberturas de botas e coberturas de cabeça.

EXEMPLOS

As realizações específicas da presente invenção são ilustradas nos seguintes exemplos. As realizações da presente invenção em que estes exemplos estão baseados são apenas ilustrativos e não limitam o escopo das reivindicações em anexo.

O significado das abreviações utilizadas nos exemplos é conforme segue: "s" significa segundo(s), "min" significa minuto(s), "h" significa hora(s), "kg" significa quilograma(s), "g" significa grama(s), "mg" significa miligrama(s), "µg" significa micrograma(s), "oz" significa onça(s), "yd" significa jarda(s), "mmol" significa milimol(s), "m" significa metro(s), "cm" significa centímetro(s), "mm" significa milímetro(s), "µm" significa micrometro(s), "ml" significa mililitro(s), "µl" significa microlitro(s), "M" significa molar, "N" significa normal, "wt%" significa porcentagem em peso, "ppm" significa partes por milhão, "MW" significa peso molecular, "Mn" significa número do peso molecular médio, "Mw" significa peso médio do peso molecular, "ND" significa não detectado, "Pa" significa Pascal, "kPa" significa kilopascal, "psig" significa libras por medida de polegada quadrada, "PU" significa poliuretano e "SEC" significa cromatografia de exclusão por tamanho. A menos que especificado de outra maneira, a água utilizada é a água destilada ou deionizada.

Os materiais de quitosana utilizados nos seguintes exemplos foram obtidos pela Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin, EUA), ou Primex Ingredients ASA, Norway sob a marca comercial de quitosana ChitoClear®, conforme registrado. De acordo com o fabricante, o Primex ChitoClear® TM-656 possui uma viscosidade Brookfield de 26 cP (0,026 Pa.s, quitosana a 1% em uma solução aquosa de ácido acético de 1%). O Mn e o MW foram determinados pelo SEC como sendo de 33.000 e 78.000, respectivamente.

MÉTODOS

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SAL DE QUITOSANA PADRÃO

Este método foi utilizado para preparar as soluções de quitosana para os exemplos, salvo indicações em contrário. Um copo misturador de
5 alimento é previamente aquecido em um banho de água fervente, colocado no motor do misturador e carregado com 564 g de água quente e 36 g de quitosana (Primex ChitoClear[®] TM-656) (0,22 mols de -NH₂). Sob forte agitação, 11,5 g (0,25 mols) de ácido fórmico são adicionados. O ácido fórmico é 98% puro e é obtido pela Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin).
10 A viscosidade aumenta imediatamente. Após três minutos de agitação, a massa viscosa resultante é vertida em uma garrafa de vidro Pyrex[®] e aquecida por 1 hora em um banho de água fervente. Subseqüentemente, ele é filtrado por pressão através de um papel filtro comum. A solução é ausente de bolhas após o repouso por 3 dias à temperatura ambiente.

15 Este procedimento também é apropriado para as quitosanas de menor peso molecular obtidas pela Aldrich Chemical Company e Primex Ingredients ASA (ChitoClear[®] TM-850-2); entretanto, para as quitosanas de maior peso molecular (Primex ChitoClear[®] TM-1292), mais água é preferida para produzir uma solução de moldagem apropriada.

PREPARAÇÃO DO VIDRO LAMINADO PADRÃO

20 Quando os filmes devem ser moldados em um dispositivo de trabalho, tal como um vidro laminado, é importante que a superfície do vidro laminado seja limpa. O seguinte procedimento de limpeza foi utilizado para os exemplos, mas qualquer processo de limpeza completa seria apropriado. Uma
25 laminado de vidro Pyrex[®] é lavado com sabão de laboratório PEX, enxaguado com água e seco com pano. O laminado é então limpo com metanol e, finalmente, revestido e esfregado com uma solução de NaOH aquoso a 10% em peso e deixado permanecer em repouso por 10 minutos. O laminado está

pronto para a moldagem após um enxágüe final com água e secagem com toalhas de papel macio.

DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR

Os pesos moleculares das amostras de quitosana são
5 determinados pela cromatografia por exclusão de tamanho utilizando um sistema aquoso de detecção tripla que consiste em um módulo de separação Wyatt-DAWN DSP multi-angular (18) detector de dispersão da luz, um refratômetro diferencial Waters 410 (Waters Corporation, Milford, Massachusetts, EUA), e um viscosímetro Viscotek T60-B (Viscotek, Houston,
10 Texas, EUA). Duas colunas TSK- GEL GMPW (TOSOH Bioscience LLC, TOSOH Corporation, Tokyo, Japan) são utilizadas. A fase móvel é uma solução aquosa de ácido acético a 0,3 M com acetato de sódio a 0,3 M em uma velocidade de fluxo de 0,5 mL/ min. As amostras foram primeiro dissolvidas por 4 horas em um misturador.

VELOCIDADE DE TRANSMISSÃO DO VAPOR DA UMIDADE (MVTR)

Este é medido por um método derivado do método do Copo Invertido da medida MVRT [ASTM E 96 Procedure BW, *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Fabrics* (ASTM 1999)]. Um recipiente com uma abertura em cima é carregado com água e então a abertura é coberta
20 primeiro com uma camada permeável ao vapor da umidade (líquido impermeável) do filme de PTFE – expandido (“ePTFE”), e então com a amostra para o qual o MVRT deve ser medido, e finalmente com a sobrecamada de tecido [NYCO 50:50 mistura de náilon/ algodão, 6,7 oz/yd² (0,23 kg/m²) ou tecido Nomex®, 5,6 oz/yd² (0,19 kg/m²), ambos tratados com o acabamento
25 repelente de água durável]. As três camadas são seladas no lugar, invertidas por 30 minutos para condicionar as camadas, pesadas a próximo de 0,001 e então colocadas em contato com um vapor seco de nitrogênio enquanto invertida. Após o tempo especificado, a amostra é pesada novamente e o

MVRT calculado ($\text{kg}/\text{m}^2/24\text{ h}$) por meio da seguinte equação:

$$\text{MVTR} = 1 / [(1 / \text{MVTR}_{\text{obs.}}) - (1 / \text{MVTR}_{\text{mb}})]$$

onde o MVTR_{obs} é o MVTR observado do experimento e o MVTR_{mb} é o MVTR da barreira à umidade ePTFE (medido separadamente). Os valores relatados são a média dos resultados de quatro amostras replicadas.

PERMEAÇÃO DO DIMETILMETILFOSFONATO (“DMMP”)

O DMMP é utilizado como um simulador relativamente não tóxico para a guerra química dos agentes nervosos classe G. A permeação DMMP para os exemplos descritos abaixo foi realizada conforme segue: um recipiente com uma abertura em cima foi carregado com uma quantidade medida de água contendo 0,100% de propileno glicol como um padrão GC interno. Se a amostra fosse um filme, a abertura era coberta com o filme da amostra e a sobrecamada de tecido [NYCO 50:50 mistura de náilon/ algodão, 6,7 oz/yd² (0,23 kg/m²) ou Nomex®, 5,6 oz/yd² (0,19 kg/m²), ambos tratados com o acabamento repelente de água durável], foi colocado em cima do filme e as camadas foram seladas no lugar. Se a amostra era um laminado que já tinha uma superfície do tecido, nenhuma sobrecamada do tecido adicional era utilizada. Em ambos os tipos de amostras, a superfície do tecido era tratada com uma gota de 2 μL de DMMP (2,3 mg). O recipiente foi colocado em uma caixa purgada com nitrogênio por 17 horas e então a concentração de DMMP na água foi medida pela análise de GC. Os resultados são relatados em μg de DMMP medido em água após 17 horas e são a média de cinco amostras replicadas. O DMMP foi obtido pela Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin) e foi utilizado conforme recebido.

PERMEAÇÃO AO CLORO

Este foi determinado conforme segue: um recipiente com uma abertura em cima foi carregado com uma quantidade medida de água. A abertura foi coberta com o filme da amostra e então uma sobrecamada de

tecido misturado de 50:50 náilon/ algodão, (NYCO; tratado com o acabamento repelente de água durável). As camadas foram seladas no lugar e a amostra colocada em uma câmara. A atmosfera da câmara foi deslocada com uma mistura de cloro/ nitrogênio (1.000 ppm de cloro em nitrogênio pela Matheson Tri-Gas, Inc., Montgomeryville, Pennsylvania, EUA), e amostra foi mantida neste ambiente por 1 hora sob temperatura e pressão ambiente. A amostra foi então removida da câmara e a água no recipiente foi analisada. Um ExStik™ Chlorine Meter (Extech Instruments, Waltham, Massachusetts, USA) foi utilizado para medir o cloro. A permeação é citada como $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$.

TAXAS DE TRANSMISSÃO DOS GASES MOSTARDA E SOMAN

O TOP-8-2-501 militar (método de duplo fluxo) foi utilizado para testar 24 horas de permeação contra o gás mostarda de enxofre, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ e o agente nervoso soman. Alternativamente, o NFPA 1994, revisão 2006 foi utilizado para medir 1 hora de acumulação da permeação para os mesmos dois agentes.

Os Exemplos 1 e 2 ilustram a preparação e as propriedades de transporte do filme de quitosana contínuo.

EXEMPLO 1

Uma mistura de 7,5 g (47 mmol $-\text{NH}_2$) de quitosana possuindo uma viscosidade Brookfield (solução a 1% em ácido acético a 1%) de 20 – 200 cP (0,02 – 0,2 Pa.s), obtida pela Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin, EUA, catálogo número 44.886-9), 175 g de água e 2,3 g (53 mmol) de ácido fórmico preparado em uma garrafa de vidro Pyrex® foi aquecida em um banho de água fervente e laminada repetidamente até a solução ter sido realizada. A solução foi filtrada por pressão sob cerca de 40 psi (276 kPa) através de um papel filtro comum. A solução foi armazenada por 4 dias para deixar as bolhas se separarem. Teor de quitosana calculado: 4,3% em peso.

Dois filmes 1A e 1B foram preparados pela moldagem da solução em um vidro laminado Pyrex® utilizando uma lâmina raspadora de 30 mil (0,76

mm) e a secagem a 1.000° C. Após algumas horas à temperatura ambiente, um filme (1A) foi erguido do vidro ao levantar as extremidades com uma lâmina de navalha afiada. O filme era hidrossolúvel, portanto, ainda na forma do sal formato. As medidas utilizando uma sobrecamada NYCO são MVTR = 23,7 kg/

5 m²/ dia; permeação DMMP = 6 µg em 17 h.

Antes do segundo filme (1B) ser removido do vidro laminado sobre o qual ele foi moldado, o filme e o vidro foram colocados em um banho de solução aquosa de hidróxido de sódio a 10% em peso por uma hora. O filme se destacou sozinho do vidro laminado e era insolúvel, portanto, não mais na

10 forma de sal formato solúvel.

O segundo filme foi enxaguado com água destilada até que as lavagens fossem neutras, então suspensas sobre uma folha de alumínio revestido com um agente de liberação (folha de alumínio da marca Reynolds), cuidadosamente suspensa da água e seca ao ar. As medidas utilizando uma

15 sobrecamada NYCO foram MVTR = 17,6 kg/ m²/ 24 h; permeação DMMP = 1 µg em 17 h.

EXEMPLO 2

A quitosana (20 g; 120 mmol; Aldrich Chemical Company) foi adicionada a uma solução rapidamente agitada de ácido fórmico (6,6 g; 120

20 mmol) em água (380 g). A massa viscosa em uma garrafa foi agitada e então laminada em um moinho de cilindro por 1 hora e depois filtrado por pressão através do papel de filtro comum. Os filmes foram moldados a partir da solução resultante com uma lâmina raspadora de 20 mil (0,5 mm) sobre um vidro laminado Pyrex plano, seco a 90° C e então tratado com solução aquosa de

25 NaOH a 10% por 20 minutos. O filme lavado e seco foi removido do vidro ao suspender as extremidades do filme do vidro com uma lâmina de navalha, então puxar o filme cuidadosamente do vidro. A espessura do filme era de cerca de 20 µm. As medidas utilizando uma sobrecamada de tecido NYCO

foram $MVTR = 20,4 \text{ kg/ m}^2/\text{ dia}$; permeação $DMMP = 0 \text{ }\mu\text{g em 17 h}$ e transmissão do $\text{Cl}_2 = 0,8 \text{ }\mu\text{m/ cm}^2/\text{ h}$. As medidas utilizando uma sobrecamada Nomex® eram $MVTR = 23,8 \text{ kg/ m}^2/\text{ dia}$, permeação $DMMP = 0 \text{ }\mu\text{g em 17 h}$.

EXEMPLO 3

5 Este exemplo ilustra que um filme de sal de quitosana pode ser insolubilizado por aquecimento.

Uma solução de formato de quitosan filtrado preparado pelo método descrito acima foi moldado sobre um vidro laminado e seco a 100° C (Amostra 3A). Uma secção da Amostra 3A foi então aquecida a 200° C por 15 minutos (Amostra 3B). A Amostra 3B não era mais solúvel em água ou ácido aquoso. O $MVTR$ e a permeação $DMMP$ não foram significativamente afetados pelo tratamento por aquecimento.

	$MVTR (\text{kg/ m}^2/\text{ 24 h})$	$DMMP (\mu\text{g em 17 h})$
Amostra 3A	21,7	0
Amostra 3B	22,2	0

Os Exemplos 4 e 5 mostram que a mudança do peso molecular da quitosana utilizada para fabricar o filme não altera significativamente o $MVTR$ e as propriedades de barreira do $DMMP$ do filme de quitosana.

EXEMPLO 4

Uma solução a 2,4% de quitosana (Primex ChitoClear® TM-1292, $M_n = 232.000$ e $M_w = 452.000$ conforme determinado pelo SEC) como o formato foi preparada de acordo com o método do Exemplo 2, com 10 g de quitosana e 2,8 g de ácido fórmico). A mistura em uma garrafa foi laminada em um moinho até ficar uniforme. De acordo com o fabricante, o Primex ChitoClear® TM-1292 possuía uma viscosidade Brookfield de 3.362 cP (3.362 Pa.s, quitosan a 1% em uma solução de ácido acético aquoso a 1%).

O filme foi moldado em um vidro laminado limpo com uma lâmina raspadora de 20 mil (0,51 mm). Após a secagem a 100° C , o filme foi tratado

com solução de NaOH aquosa a 10% por 10 minutos. As medidas do MVTR e a permeação DMMP realizadas com a sobrecamada Nomex® estão apresentadas na Tabela 1.

EXEMPLO 5

5 Uma solução a 10% de quitosana de baixo peso molecular (Primex ChitoClear® TM-850-2) foi produzida como o sal de formato em água (3,3 g de quitosana/ 0,55 g de ácido fórmico). A mistura em uma garrafa foi laminada em um moinho até ficar uniforme. O M_n foi determinado por SEC como sendo de 18.000 e o M_w de 44.000. De acordo com o fabricante, o

10 Primex ChitoClear® TM-850-2 possuía uma viscosidade Brookfield de 9 cP (0,009 Pa.s, quitosan a 1% em uma solução de ácido acético aquoso a 1%). O produto foi moldado sobre um vidro laminado limpo com uma lâmina raspadora de 20 mil (0,51 mm). Após a secagem a 100° C, o filme foi tratado com NaOH a 10%/ água por 10 minutos. As medidas do MVTR e a permeação DMMP

15 realizadas com a sobrecamada Nomex® estão apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1

Exemplo	Classe ChitoClear®	Descrição (viscosidade Brookfield)	MVTR (kg/ m ² / 24 h)	DMMP (µg/ 17 h)
4	TM-1292	MW elevado (3.362 cP)	29,4	3
5	TM-850-2	MW baixo (9 cP)	24,4	0

EXEMPLO 6

Este exemplo demonstra o efeito do tipo ácido e o tratamento com calor no desempenho do filme de quitosana.

20 Os filmes de quitosana foram preparados a partir de soluções aquosas de quitosana e diversos ácidos conforme indicado na Tabela 2.

PROCEDIMENTO A

A uma suspensão de 1 g de quitosana (quitosana Primex

ChitoClear® TM-656) em 10 ml de H₂O foi adicionado um equivalente molar (em termos de grupos –NH₂ na quitosana) do ácido indicado dissolvido em 6 mL de água quente ou fria. As misturas foram realizadas em 1 onça (30 mL) de frascos de cintilação. Os frascos foram ativados em um moinho de esferas até os conteúdos parecerem uniformes, então, armazenados para deixar que as bolhas sejam emersas a partir das soluções viscosas antes dos filmes moldados. Onde o tratamento a quente foi realizado, além da secagem em cerca de 95 a 100° C, as condições (temperatura máxima e tempo naquela temperatura) são indicadas na Tabela 2.

PROCEDIMENTO B (UTILIZADO PARA 6H)

O mesmo que o Procedimento A, exceto pela quantidade de 10 x.

PROCEDIMENTO C (UTILIZADO PARA 6H)

O mesmo que o Procedimento A, exceto pela quitosana a 4%, 65 g de água e 1,95 g de ácido propiônico.

As medidas de permeação com uma sobrecamada NYCO são apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2

Amostra	Procedimento	Ácido (g)	Temperatura/ tempo máximo (°C/ min)	MVTR (kg/m ² /24 h)	DMMP (µg em 17 horas)
6A	A	o-ftálico (0,5)		32,2	0
6B	A	Sulfâmico (0,58)		41,7	0
6C	A	Sulfâmico (1,04)		38,5	3
6D	A	Benzóico (0,73)		17,5	0

Amostra	Procedimento	Ácido (g)	Temperatura/ tempo máximo (°C/ min)	MVTR (kg/m ² /24 h)	DMMP (µg em 17 horas)
	A	Benzóico (0,73)	200/2		
6E	A	Succínico (0,35)		27,8	14
6F	A	Palmítico (1,0)		26,3	0
6G	A	Glutâmico		27,0	0
6H	B	Adípico (4,4)		27,0	0
6I	A	Cloroacético (0,59)	180/ 0,33	27,8	7
6J	A	Fórmico (0,24) mais 5- bromovalérico (0,24)		12,8	11
6K	C	Propiônico		33,3	0
		Propiônico	185/ 0,25	37,0	0
		Propiônico	185/ 0,5	43,5	0
		Propiônico	200/ 0,25 (1)	27,0	16
		Propiônico	200/ 0,25 (2)	37,0	1
		Propiônico	200/ 0,5	35,7	0

Os Exemplos 7, 8 e 9 ilustram a preparação e as propriedades dos laminados que incluem o filme de quitosana contínuo.

EXEMPLO 7

Um filme de quitosana (quitosana Primex ChitoClear[®] TM-656),

preparado a partir de uma solução de sal de quitosana padrão de um modo similar ao Exemplo 2 (exceto que o filme foi apenas exposto à solução de NaOH por cerca de 2 minutos), foi laminado a quente (175° C, 10 psig (70 kPa), 10 s) ao lado do poliuretano de um laminado formado previamente que
 5 consiste em 6,7 oz/ yd² (0,23 kg/m²) de tecido (50:50) de mistura de náilon/ algodão, um padrão de ponto – matriz do adesivo fundido de poliuretano, e um filme de poliuretano de 9 µm de espessura (Omniflex TX 1540 Transport® Brand Film pela Omniflex, Greenfield, Massachusetts, EUA). O MVTR do laminado resultante era 10,7 kg/ m²/ 24 horas e nenhuma permeação DMMP
 10 detectável foi observada após 17 horas.

EXEMPLO 8

Um filme de quitosana de 25 µm de espessura preparado como no Exemplo 7 foi laminado a quente (160°C, 10 psig (70 kPa), 10 s) no lado do poliuretano do laminado previamente formado 4A [(tecido pajamacheck
 15 Nomex® (tecido, 3,3 oz/yd², 0,11 kg/m² ligado ao filme de poliuretano monolítico (PU) (9 µm de espessura) com os pontos de adesivo de poliuretano (25% de cobertura). O filme de poliuretano de 9 µm de espessura era o TX 1540 Transport® Brand Film da Omniflex, Co. (Greenfield, Massachusetts, EUA)].

As amostras foram testada em triplicatas para a mostarda de enxofre
 20 [S(CH₂CH₂Cl)₂] e o agente nervoso soman para as medidas de 24 h de permeação de acordo com o protocolo TOP-8-2-501 militar (duplo fluxo). A acumulação total para o gás mostarda foi ND ("não detectado"), ND e ND para as três replicatas e para o soman, ND, 0,07 µg/ cm² e 0,11 µg/cm² para três replicatas.

EXEMPLO 9

25 Duas estruturas laminadas, 9A e 9B, foram preparadas conforme segue:

- 9A: tecido pajamacheck Nomex® (tecido, 3,3 oz/yd², 0,11 kg/m²) foi ligado ao filme (PU) de poliuretano monolítico (de 5 a 10 µm de espessura)

com os pontos adesivos de poliuretano (25% de cobertura).

- 9B: tecido de tricô Nomex[®] (1,5 oz/yd², 51 g/ m²) foi ligado ao filme (PU) de poliuretano (de 5 a 10 µm de espessura) com os pontos adesivos de poliuretano (25% de cobertura).

5 O filme de quitosana (30 µm de espessura) foi preparado de um modo similar ao Exemplo 7, exceto que uma lâmina raspadora de 30 mil (0,75 mm) foi utilizada para moldar o filme. A amostra do filme era laminada a quente (130°C por 45 s a 125 psig (862 kPa)) entre as estruturas laminadas 9A e 9B, com o filme de PU de frente para a quitosana em cada caso. Estas amostras,
10 com o laminado 9A orientado para cima, foram sobrepostas com uma camada externa de 7,5 oz/yd² (0,25 kg/m²) mistura de fibra de polibenzimidazol que não desfia ("PBI")/ *p*-aramida (disponível pela Southern Mills, Inc., sob a marca comercial de Gemini).

As amostras cortadas da estrutura resultante foram submetidas à
15 mostarda de enxofre [S(CH₂CH₂Cl)₂] e as medidas de permeação do agente nervoso soman sob o NFPA 1994, protocolo de teste revisão 2006. A permeação acumulada de 1 hora para a mostarda para as três replicatas era ND ("não detectado"), ND 0,045 (µg/ cm²) e para o soman para duas replicatas, 0,018 e 0,090 (µg/ cm²), todas passando as exigências do NFPA 1994, Revisão
20 2006 de < 4,0 µg/cm² uma hora de permeação cumulativa para a mostarda e < 1,25 µg/cm² para o soman.

Os seguintes três Exemplos Comparativos mostram que o tratamento do tecido de uma maneira que não produz um filme contínuo não apresenta um material com características de proteção satisfatórias, conforme
25 indicado pelos valores de permeação DMMP.

EXEMPLO COMPARATIVO A

Uma solução de quitosana aquosa a 4,3% (como o formato) produzida utilizando uma quitosana possuindo uma viscosidade Brookfield

(solução a 1% em ácido acético a 1%) de 20 – 200 cP (0,02 – 0,2 Pa.s), obtida pela Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin, EUA, catálogo número 44.886-9), foi moldada sobre um vidro laminado. Uma secção do tecido de tricô Nomex[®] (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EUA) foi deixado repousar na superfície da moldagem a úmido. A solução da moldagem umedeceu o tecido Nomex[®]. Este conjunto foi seco a 100° C e depois molhado em NaOH aquoso a 10% por 30 minutos, lavado livre de base com H₂O e seco. O tecido tratado foi encontrado como sendo permeável à água líquida, indicando que um filme de quitosana contínuo não foi produzido. As medidas com uma sobrecamada de NYCO eram o MVTR, 21,4 kg/ m²/24 horas e permeação DMMP, 198 µg em 17.

EXEMPLO COMPARATIVO B

De um modo similar ao Exemplo Comparativo A, um pano de algodão queijo foi tratado com a solução de formato de quitosana. O pano queijo tratado era permeável à água líquida, indicando que um filme de quitosana contínuo não tida sido produzido. As medidas com uma sobrecamada NYCO eram MVTR, 18,7 kg/dia, permeação DMMP 140 µg em 17 horas.

EXEMPLO COMPARATIVO C

Uma amostra de revestimento térmico de pedaço de feltro de aramida Kevlar[®]/ Nomex[®] do tipo utilizado em equipamentos protetores de um uniforme de combate ao fogo típico foi obtido pela E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware). O pedaço de feltro consistia em 75% de fibras de Kevlar[®] e 25% de Nomex[®]. O pedaço de feltro foi costurado a um pano de face que consistia em Nomex[®]. Uma peça do tecido Kevlar[®]/ Nomex[®] foi encharcado em água. O tecido úmido foi passado através de uma bandeja contendo 2% de solução de quitosana (ChitoClear[®] TM-656) em ácido acético aquoso, então, através dos rolos de laminagem, que espremeram o líquido. O tecido tratado foi então seco por tamboração a 60° C por 1 hora.

O tecido de quitosana tratado e seco foi encontrado como sendo permeável à água líquida, indicando que um filme de quitosana contínuo não tenha sido ainda produzido. A permeação DMMP medida com um material de cobertura externa NYCO era 210 μg de DMMP em 17 horas, e sem um material
5 de cobertura externo NYCO, 305 μg de DMMP em 17 horas.

Os Exemplos de 10 a 13 demonstram o desempenho de um filme de copolímero de tetrafluoretileno ("PFSA") de ácido poliperfluorsulfônico revestido com quitosana.

EXEMPLO 10

10 Uma peça de 3" por 3" (7,6 cm por 7,6 cm) peça de filme Nafion[®] PFSA 1135 (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware USA), cerca de 89 μm de espessura, foi engolida em água quente e então prensada sobre um vidro laminado para fabricá-las planas com nenhuma protuberância ou rugas. O filme era inferior a 5 mils (0,13 mm) de espessura.
15 Uma lâmina de raspagem ampla de 4" (10 cm) com uma depuração de 20 mils (0,51 mm), com as rugas laterais que estão no vidro, não no filme de Nafion[®] com uma solução aquosa de quitosana a 6% (Primex ChitoClear[®] TM-656, como o formato). O filme compósito resultante foi seco a 100° C e permaneceu ligado ao vidro; uma secção foi subsequenteemente removida por meio de um
20 tratamento de 3 minutos com solução NaOH aquosa a 10% seguido pela lavagem livre de base e a secagem. Utilizando uma sobrecamada NYCO, as medidas foram realizadas em um filme de Nafion[®] não tratado, 10A e o filme tratado de quitosana, 10B e os resultados são mostrados abaixo.

Um segundo filme foi produzido de uma maneira similar e uma
25 secção do filme seco foi então aquecida a 170° C, resultando em um filme amarelo muito claro e rígido. Utilizando uma sobrecamada Nomex[®], as medidas do MVTR e a permeação DMMP foram realizadas no filme não aquecido, 10C, e o filme aquecido, 10D, e os resultados foram mostrados na Tabela 3.

TABELA 3

Amostra	Sobrecamada	Quitosana revestida	Aquecida a 170° C	MVTR (Kg/m ² /24h)	DMMP (µg em 17 h)
10A	NYCO	Não	Não	27,2	42
10B	NYCO	Sim	Não	22,8	0
10C	Nomex	Sim	Não	34,5	0
10D	Nomex	Sim	Sim	34,5	1

EXEMPLO 11

Uma solução de 5,1 de quitosana (Primex ChitoClear[®] TM-656) em 93,2 g de água destilada foi aquecida a 70° C. Foi adicionado 1,66 g do ácido acético glacial com agitação vigorosa. A solução foi armazenada durante a noite para deixar que as bolhas se dissipem. Teor de quitosana calculado: 5,1% em peso.

O filme 11A foi preparado pela moldagem desta solução em 7 mil (0,18 mm) de filme de poliéster Mylar[®] utilizando uma lâmina raspadora de 30 mil (0,76 mm). Após a secagem durante a noite à temperatura ambiente, o filme (0,7 mil (0,18 mm) de espessura) foi removido do filme de poliéster Mylar[®] ao suspender uma extremidade com uma fita. A amostra do filme foi descoberta como sendo insolúvel em água. As medidas utilizando a sobrecamada Nomex[®] foram MVTR, 38,0 kg/m²/24 h e permeação DMMP de 0 µg em 17 h.

O filme 11B foi preparado pela moldagem da solução em 0,75 mil (19 µm) de filme de PFSA Nafion[®] (sobre o filme de fundo de poliéster Mylar[®]) utilizando uma lâmina raspadora de 8 mil (0,20 mm). O filme foi deixado para secar durante a noite à temperatura ambiente. O filme resultante de 0,3 mil (8 µm) de quitosana/ 0,75 mil (19 µm) de PFSA Nafion[®] foi removido do filme de poliéster Mylar[®] utilizando uma fita para suspender uma extremidade. Os

valores da permeação utilizando uma sobrecamada Nomex[®] foram o MVTR, 42,6 kg/m²/24 h e permeação DMMP de 0 µg em 17 h.

EXEMPLO 12

Os filmes de quitosana, 25" (0,64 m) de largura, 0,2 – 0,6 mil (5
5 µm - 15 µm) de espessura, foram preparados em uma base de filme de poliéster de Mylar[®] de 3 mil (76 µm) utilizando um revestidor de fenda do molde Worldwide Magnetic Tape Ram modificado. Uma solução de ácido acético aquoso a 1,6% contendo 4,2% de quitosana em peso (Primex ChitoClear[®] TM-656), filtrada previamente através de filtros de 10 µm foi carregada em um conjunto de transporte
10 de bombas encaixado com dois filtros de 40 µm. A solução foi purgada através do molde para remover qualquer ar que tenha entrado no sistema antes do revestimento. A solução de quitosana foi moldada sobre a base do filme de poliéster de Mylar[®] e passada através de três regiões aquecidas para produzir o filme. Uma folha de cobertura de polietileno foi adicionada durante a absorção do filme para
15 proteger a superfície do filme. Para moldar um filme de 0,4 mil (10 µm) as seguintes condições foram utilizadas:

CONDIÇÕES DE MOLDAGEM

Velocidade de revestimento: 10 fpm (0,05 m/s)

Velocidade da bomba (solução): 55 rpm (5,8 rad/s)

20 Fenda molde-para-rede: 6 mil (150 µm)

Vácuo do molde: 1,2 em H₂O (299 Pa)

CONDIÇÕES DE SECAGEM

Região 1: 160° F (71° C)

Região 2: 160 °F (71° C)

25 Região 3: 260 °F (127° C)

O filme de quitosana resultante possuía uma superfície lisa com espessura uniforme. As espessuras do filme de quitosana diferentes foram produzidas ao variar a velocidade da bomba. O vácuo do molde foi ajustado

conforme necessário para estabilizar o filme moldado. O fundo do filme de poliéster Mylar® e a folha de cobertura de polietileno foram subsequentemente removidos e os valores da permeação, utilizando uma sobrecamada Nomex®, foram determinadas como sendo MVTR, 40,0 kg/m²/24 horas e permeação DMMP de 4 µg em 17 horas.

Os filmes de quitosana também foram produzidos a partir de uma solução de ácido fórmico aquoso a 1% contendo 5% de quitosana em peso (Primex ChitoClear® TM-656) utilizando condições similares.

EXEMPLO 13

Os filmes, 25" (0,64 m) de largura, 1,2 – 1,4 mil (30 µm - 36 µm) de espessura, foram preparados pela moldagem de uma solução aquosa de ácido acético a 0,6% contendo 4,2% de quitosana em peso (Primex ChitoClear® TM-656), filtrados previamente através de filtros de 10 µm, sobre um substrato de Nafion® PFSA com um revestidor de fenda do molde Worldwide Magnetic Tape Ram modificado, utilizando o processo descrito no Exemplo 12. Os filmes de quitosana moldados sobre filmes de Nafion® Gen 1 and Gen 2 CS a 1,0 mil (25 µm) comerciais disponível pela E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, EUA). Os filmes de quitosana / Nafion® resultantes demonstraram boa uniformidade de espessura com uma superfície lisa, igual. Os valores da permeação utilizando uma sobrecamada Nomex® eram MVTR, 38,6 kg/m²/24 horas e permeação DMMP de 0 µg em 17 horas.

Os Exemplos 14 até 17 ilustram a preparação e o desempenho dos laminados contendo filme de quitosana contínuo e filme PFSA de Nafion®.

EXEMPLO 14

O filme de PFSA Nafion® com uma espessura de filme seco de 20 µm apoiado em um filme PET de 75 µm foi obtido pela E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, EUA). Uma lâmina raspadora com uma fenda de 0,2 mm foi utilizada para revestir uma solução aquosa a 5%

de quitosana como o formato sobre a lateral do filme Nafion[®] enquanto apoiado pelo filme PET. Este foi seco a 150° C por 2 minutos e a espessura do filme seco de quitosana era de 8 µm. O PET foi removido e esta estrutura de Nafion[®] foi laminada ao lado do poliuretano de um laminado formado previamente [tecido de tricô Nylon (1,3 oz/yd², 44 g/m²), ligado ao filme de poliuretano (5 a 10 µm de espessura) com os pontos adesivos de poliuretano (25% de cobertura)], a 160° C, 10 psig (70 kPa), por um tempo total de 10 s, para produzir o laminado final: tricô de Nylon /pontos adesivos/ filme PU/ quitosana/ Nafion[®].

As amostras do laminado final foram testadas em triplicata por 24 horas de permeação de gás mostarda de enxofre [S(CH₂CH₂Cl)₂] e do agente nervoso soman de acordo com o protocolo militar TOP-8-2-501 (duplo fluxo). A acumulação total para o gás mostarda foi de 23,4, 5,8, 15,4 µg/cm² para três replicatas e para o Soman, 1,6, 1,6 µg/cm² e 2,3 µg/cm² para três replicatas.

EXEMPLO 15

O filme de PFSA Nafion[®] com uma espessura de filme seco de 20 µm apoiado em um filme PET de 75 µm foi obtido pela E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, EUA). Uma lâmina raspadora com uma fenda de 0,2 mm foi utilizada para revestir uma solução aquosa a 5% de quitosana como o formato sobre a lateral do filme Nafion[®] enquanto apoiado pelo filme PET. Este foi seco a 150° C por 2 minutos e a espessura do filme seco de quitosana era de 8 µm. Esta estrutura de quitosana/ Nafion[®] foi então laminada no lado do poliuretano de um laminado formado previamente [tecido de tricô Nylon (1,3 oz/yd², 44 g/m²), ligado ao filme de poliuretano (5 a 10 µm de espessura) com os pontos adesivos de poliuretano (25% de cobertura)], a 190° C, 10 psig (70 kPa), por um tempo total de 10 s. O PET foi removido e a estrutura lateral de Nafion[®] foi então laminada no lado do poliuretano de outra camada do laminado formado previamente a 170° C, 10 psig (70 kPa), por um tempo total de 10 s, para produzir o laminado final: tricô de Nylon /pontos adesivos/ filme PU/

quitosana/ Nafion[®]/ filme PU/ pontos adesivos/ tricô de Nylon.

As amostras do laminado final foram testadas em triplicata por 24 horas de permeação de gás mostarda de enxofre $[S(CH_2CH_2Cl)_2]$ e do agente nervoso soman de acordo com o protocolo militar TOP-8-2-501 (duplo fluxo). A
 5 acumulação total para o gás mostarda foi de 7,7, 4,7 e 4,7 $\mu g/cm^2$ para três replicatas e para o Soman, ND, ND e ND $\mu g/cm^2$ para as três replicatas.

EXEMPLO 16

O filme de PFSA Nafion[®] com uma espessura de filme seco de 20 μm apoiado em um filme PET de 75 μm foi obtido pela E. I. du Pont de
 10 Nemours and Company (Wilmington, Delaware, EUA). Uma lâmina raspadora com uma fenda de 0,2 mm foi utilizada para revestir uma solução aquosa a 5% de quitosana como o formato sobre a lateral do Nafion[®] enquanto apoiado pelo filme PET. Este foi seco a 150° C por 2 minutos e a espessura do filme seco de quitosana era de 8 μm . Esta estrutura de quitosana/ Nafion[®] foi então laminada
 15 a 190° C em 9 μm de espessura do filme PU. Esta estrutura de PU/ quitosana/ Nafion[®]/ PET foi então laminada para a lateral PU do pré laminado formado previamente [tecido de tricô de Nylon (1,3 oz/yd², 44 g/m²), ligado ao filme de poliuretano (PU) (5 a 10 μm de espessura) com os pontos adesivos de poliuretano (25% de cobertura)], a 190° C, 10 psig (70 kPa), por um tempo total
 20 de 10 s. O PET foi removido e a lateral de Nafion[®] da estrutura acima foi laminada no lado do poliuretano de outra camada do laminado formado previamente a 170° C, 10 psig (70 kPa), por um tempo total de 10 s, para produzir o laminado final: tricô de Nylon /pontos adesivos/ filme PU/ quitosana/ Nafion[®]/ filme PU/ pontos adesivos/ tricô de Nylon.

25 O laminado final foi então tratado com 3 lavagens/ ciclos de lavanderia sem delaminação. A amostra lavada foi testada em triplicata por 24 horas de permeação de gás mostarda de enxofre $[S(CH_2CH_2Cl)_2]$ e do agente nervoso soman de acordo com o protocolo militar TOP-8-2-501 (duplo fluxo). A

acumulação total para o gás mostarda foi de ND, 1,8 e 3,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para três replicatas e para o Soman, ND, ND e ND $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para as três replicatas.

EXEMPLO 17

A estrutura de quitosana/ Nafion[®] preparada de acordo com o
5 Exemplo 13 foi ligada ao tecido Nomex[®] (tecido, 5,6 oz/yd², 0,19 kg/m²) com pontos adesivos de poliuretano (25% de cobertura). O filme suporte PET no Nafion[®] foi então removido e a lateral Nafion[®] da estrutura ligada ao tecido Nomex[®] Jersey (1,3 oz/yd², 44 g/m²) com pontos adesivos de poliuretano (25% de cobertura) para produzir o laminado final: tecido de Nomex[®]/ pontos
10 adesivos/ quitosana/ Nafion[®]/ pontos adesivos/ tecido de Nomex[®] Jersey. O laminado foi então cozido a 160° C ao ar por 2 minutos. O MVTR foi de 30 kg/m²/24 h e a permeação DMMP era de 2 μg em 17 horas.

Os Exemplos 18 e 19 ilustram a reticulação química dos filmes de quitosana após a formação do filme.

15

EXEMPLO 18

Um filme de quitosana foi preparado de uma maneira similar ao Exemplo 7. Enquanto ainda no vidro, ele foi pintado com uma solução a prova de fogo reticulante preparada conforme segue:

A uma solução de 0,8 g de Na₂HPO₄ em 10,5 g de água destilada
20 foi adicionado 7,2 g de uma solução de 80% de cloreto de tetraquis (hidroximetil) fosfônio (obtido pela Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, EUA), (HOCH₂)₄PCl, seguido por 1,68 g de uréia. [Referência: Donaldson, Normand, Drake, and Reeves, *J. Coated Fabrics*, 3, 250 – 6 (1974)].

O filme de quitosana revestido foi seco a 80° C e aquecido a 160°
25 C por 2 minutos, então deixado para resfriar. O filme resfriado foi umedecido com um papel toalha úmido para deixar que ele se solte do vidro laminado, seco ao ar (condições ambiente). Após a re-secagem, o filme incolor foi exposto à chama de um fósforo. A quitosana não queimou ou lavrou, embora

ela tenha carbonizado.

As medidas utilizando uma sobrecamada NYCO foram o MVTR de 10,5 kg/m²/24 h e a permeação DMMP era de 4 µg em 17 horas.

EXEMPLO 19

5 Um pó de quitosana Primex ChitoClear[®] TM-656 (7 g) foi adicionado ao HCl 0,1N (200 mL) com agitação vigorosa. A mistura foi aquecida a 80° C por 0,5 h. O HCl 12,1 N (0,120 mL) foi então adicionado. A mistura foi agitada à temperatura ambiente até todos os sólidos terem dissolvido (1 h). A solução foi moldada em um vidro laminado utilizando uma
10 lâmina de 50 mil (1,3 mm) e deixada para secar por 24 horas sob condições ambientes. Ainda no vidro, o filme foi tratado com solução de hidróxido de sódio aquoso a 10% por 2 minutos, enxaguado com água deionizada e seco por 2 horas. O filme foi então tratado com 0,1% de glutaraldeído em água por 1 minutos, enxaguado com água deionizada e seco por 2 horas. O filme seco foi
15 removido do vidro. As medidas utilizando uma sobrecamada Nomex[®] foram MVTR = 21,6 kg/ m²/ 24 h, permeação DMMP = 0 µg em 17 h.

Os Exemplos de 20 a 23 demonstram o desempenho dos filmes preparados a partir de soluções de quitosana contendo aditivos químicos reativos.

EXEMPLO 20

20 A uma suspensão de 1 g de quitosana (Primex ChitoClear[®] TM-656) em 16 g de H₂O foi adicionado 0,71 g de ácido levulínico. A solução viscosa resultante possuía bolhas pequenas. O aquecimento em um banho de água fervente diminui a viscosidade da solução e deixou que as bolhas emergissem rapidamente para fora da solução. Um filme de quitosana foi
25 produzido pela moldagem com uma lamina rapsadora de 20-mil (0,51 mm) sobre um vidro laminado. O filme foi tratado com solução de NaOH aquosa a 10% e parcialmente seca a 70° C. O filme úmido era forte e surpreendentemente elástico. Ele estirou sem rasgar quando um dedo foi pressionado contra o mesmo. Quando

seco, o filme era mais forte do que os filmes de quitosana previamente preparados (por exemplo, filme do Exemplo 2).

Outra solução foi preparada conforme acima, mas utilizando 4 vezes as quantidades acima. Após o filme moldado ter sido seco (a cerca de 90° C) o filme era rígido e claro. Após ter sido permitido absorver a umidade da atmosfera ambiente, ele se tornou elástico. Após o tratamento subsequente com solução de NaOH aquosa a 10%, o filme era forte e claro. Foram preparados filmes de duas espessuras, 0,7 mil (18 µm) preparado com uma lâmina raspadora de 20 mil (0,51µm) e, 0,4 mil (10 µm) preparado com uma lâmina raspadora de 10 mil (0,25µm) e armazenado em umidade relativa de 100%. Após diversas horas, os filmes tinham absorvido umidade suficiente para se tornarem elásticos, e ainda, fortes.

O MVTR e a permeação DMMP foram determinados para as amostras utilizando uma sobrecamada Nomex® conforme mostrado na Tabela 4.

TABELA 4

Descrição	MVTR (kg/m ² /24h)	DMMP (µg em 17 horas)
Quitosana / ácido levulínico	25,6	0
Quitosana / ácido levulínico, 2º teste, 0,7 mil	27,0	6
Quitosana / ácido levulínico, 3º teste, 0,4 mil	33,3	8

EXEMPLO 21

21A. A uma suspensão de 3 gramas de quitosana Primex ChitoClear® TM-656 (18 mmol – NH₂) em 30 mL de H₂O foi adicionada uma solução que consiste em 0,55 gramas (12 mmol) de ácido fórmico, 0,44 gramas (6mmol) de ácido glioxílico a 50% em H₂O, e 20 mL de H₂O. A solução foi laminada em uma um moinho de esferas até ficar uniforme. Após as bolhas terem emergidos para fora da solução, os filmes foram moldados em vidros

laminados utilizando um lâmina raspadora de 25 mil (0,64 mm). Os filmes foram secos a 100° C, tratados com solução de NaOH aquosa a 10% por 1 minuto, secos, removidos do vidro laminado e testados. Quando umedecidos com H₂O, o filme era forte e levemente elastomérico.

5 21B. A 33 gramas de uma solução a 6% de quitosana Primex ChitoClear[®] TM-656 (12 mmol – NH₂) como o formato foi adicionado 0,15 gramas (4 mmol) de ácido glicólico (como 0,3 gramas de ácido glicólico a 50% em H₂O). O filme de quitosana foi preparado a partir desta solução como em 12A. O filme era elastomérico quando úmido.

10 As medidas de MVTR e da permeação DMMP foram realizadas utilizando uma sobrecamada Nomex[®] e são apresentadas na Tabela 5.

TABELA 5

Amostra	MVTR (kg/m²/24h)	DMMP (µg em 17 horas)
21A	34,5	0
21B	31,3	0

EXEMPLO 22

15 Algumas gotas de solução aquosa de cloreto de tetraquis (hidroximetil) fosfônio ("TK") foram adicionadas a uma solução aquosa a 5% de quitosana Primex ChitoClear[®] TM-656 (como o formato). Um gel formou em 1 minutos à temperatura ambiente, sugerindo que a quitosana tinha sofrido reticulação. À 0° C, a formação do gel levou 6 minutos, e houve muito pouca mudança na viscosidade nos primeiros 3 minutos.

20 22A. A 10 g de uma solução aquosa a 5% de quitosana Primex ChitoClear[®] TM-656 (como o formato) (3 mmol, grupos -NH₂) foi adicionado 0,35 g de álcool isopropílico e 65 mg de solução aquosa TK (0,03 mmol).

22B. O mesmo de 22a, exceto pela utilização de 0,3 g de solução aquosa de TK a 10% (0,66 mol).

25 As soluções 22A e 22B são cada uma moldadas em vidros

laminados utilizando uma lâmina raspadora de 40 mil (1,0 mm) e seca a 100° C. Para soltar os filmes do vidro, eles foram cobertos com um papel toalha úmido. O MVTR e a permeação de DMMP foram medidos com uma sobrecamada NYCO. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

5

TABELA 6

Amostra	MVTR (kg/m ² /24h)	DMMP (µg em 17 horas)
21A	21,3	0
21B	21,3	0

EXEMPLO 23

0,12 gramas de Aliquat 336 (cloreto de N-metil-N, N-dioctil-1-octanaminio, um líquido) (5% em peso no filme final foi adicionado a 80 gramas e uma solução aquosa a 5% de quitosana Primex ChitoClear® TM-656 (como formato)). O Aliquat 336 é uma mistura de sais de amina quaternária possuindo grupos alquilas grandes. O filme obtido ao realizar uma moldagem de 40 mil (1,0 mm) em um vidro laminado e seco a 100° C, se soltou do vidro espontaneamente. Ele foi tratado com solução de NaOH aquosa a 10%, lavado livre de base com água, remontado em um vidro laminado e seco a cerca de 70° C. O filme resultante era elástico quando úmido e forte quando seco. O MVTR era de 20 kg/m²/ 24 horas, a permeação de DMMP era de 1µg em 17 horas.

15

Os Exemplos 24, 25 e 26 demonstram os efeitos dos açúcares no desempenho do filme de quitosana.

EXEMPLO 24

20

Em 50 gramas de quitosana a 6% (Primex ChitoClear® TM-656) como o sal de formato em água (3 gramas, 19 mmol) foi dissolvido 0,17 gramas (1 mmol) de glicose, produzindo uma solução clara. A solução foi moldada em um vidro laminado, utilizando uma lâmina raspadora de 20 mil (0,51 mm). O conjunto laminado / moldado foi colocado em uma prensa plana aberta a 104° C por 4 minutos, o tempo necessário para secar o moldado. O filme foi então

25

tratado com solução de NaOH aquosa a 10% por 2 minutos a temperatura ambiente, lavado livre de base e, durante um banho de água, suspenso sobre um vidro laminado, alisado e seco a cerca de 70° C. Os filmes adicionais foram então embalado em folha de alumínio e aquecidos por 2 ou 5 minutos a 104° C. As medidas MVTR e DMMP para essas amostras e um controle do filme de quitosana estão apresentados na Tabela 7. Os filmes eram qualitativamente fortes.

TABELA 7

	Quitosana	Quitosana / Glicose
Tempo a 104° C (minutos)	0	0
MVTR (kg/m ² /24h)	28,6	29,8
DMMP (µg em 17 horas)	0	0

EXEMPLO 25

Uma solução consistindo em 42 gramas de água, 0,92 gramas de ácido fórmico (20 mmol) e 0,7 gramas (2 mmol) de sacarose foram aquecidos em uma garrafa fechada em um banho de água fervente para converter pelo menos parte da sacarose em frutose e glicose. À solução resfriada, foi adicionada 3 gramas (20 mmol do grupo NH₂) de quitosana (Primex ChitoClear® TM-656). A mistura geleificou imediatamente. O recipiente foi agitado vigorosamente e então colocado no moinho de cilindro até a quitosana ter sido dissolvida. A solução foi filtrada por pressão através de um filtro de papel comum.

Os filmes foram moldados sobre vidros laminados e secos sobre uma prensa plana a 108° C por 5 minutos. O filme foi tratado com solução aquosa de NaOH a 10% por 2 minutos, lavado livre de base e seco. Então, o filme foi aquecido a 104° C por 15 minutos e lavado com água para remover os açúcares não reagidos. As medidas MVTR e DMMP estão apresentadas na Tabela 8 junto com os dados para o controle do filme de quitosana.

TABELA 8

	Quitosana / Sacarose	Quitosana
MVTR (kg/m ² /24h)	25,6	28,6
DMMP (µg em 17 horas)	6	0

Os Exemplos de 26 a 30 ilustram que a quitosana pode ser misturado com outros polímeros solúveis e insolúveis e tais misturas exibem MVTR elevado e baixa permeação estimulante.

5

EXEMPLO 26

Aproximadamente 0,3 gramas quitosana de Primex ChitoClear[®] TM-656 e 0.3 gramas de náilon 4,6 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, EUA) foram dissolvidos em 12 mL de ácido fórmico. Para promover a dissolução, a mistura foi aquecida a 90° C e então laminada em um moinho de cilindros repetidamente até resultar em uma solução uniformemente turva. Um filme foi preparado por moldagem sobre um vidro laminado e seco. O tratamento com NaOH aquoso a 10% por cerca de 10 minutos resultou em um filme claro e firme. Os filmes secos aumentaram 8% em peso pela absorção de água da atmosfera sob o repouso durante a noite.

Um filme de náilon 4,6 (30 µm de espessura) foi preparado ao dissolver o náilon em ácido fórmico e então moldar sobre um filme laminado. Uma solução de quitosana / náilon 4,6 foi preparada ao dissolver 3,75 gramas de quitosana (Primex ChitoClear[®] TM-656) e 1,25 gramas de náilon 4,6 em 60 gramas de ácido fórmico. Os filmes da mistura de quitosana / náilon 4,6 foram moldados utilizando uma lâmina raspadora de 20 mil (0,51 mm) e uma lâmina raspadora de 10 mil (0,25 mm) que produziu filmes de espessura de 1 mil (25 µm) e 0,5 mil (13 µm), respectivamente.

Os resultados das medidas do MVTR (kg/m²/24 horas) e da permeação DMMP (µg em 17 horas) dos filmes são mostrados na Tabela 9

25

TABELA 9

Descrição da Amostra	MVTR (kg/m ² /24h)	DMMP (µg em 17 horas)
Filme de náilon 4,6	3,2	78
Quitosana 3:1 : nylon 4,6 (25 µm)	11,4	11
Quitosana 3:1 : nylon 4,6 (13 µm)	18,2	17

EXEMPLO 27

Uma solução de quitosana preparada de acordo com o método padrão foi misturada com dispersão de poliuretano Permax™ 200 (uma dispersão aquosa fabricada pela Noveon, Inc., uma subsidiária da The Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio, EUA) com uma proporção em peso de quitosana/ poliuretano de 85/15 em termos de sólidos secos. A mistura de quitosana/ poliuretano foi moldada, seca, resfriada com NaOH e então seca novamente. A permeação DMMP do filme espesso de 25 µm foi descoberto como sendo de 3 µg após 17 h.

EXEMPLO 28

De maneira similar ao Exemplo 27, um filme de quitosana/ poliuretano com uma proporção em peso de 30/ 70 em termos de sólidos secos foi preparado. O filme da mistura de quitosana/ poliuretano espessa de 20 µm foi laminado a quente (165° C) em um laminado pré formado [6,7 oz/yd² do tecido NYCO (0,23 kg/m²) ligado ao filme Pebax® (6 µm de espessura) com pontos adesivos de poliuretano (25% de cobertura)]. O MVTR do laminado era de 15 kg/m²/dia e a permeação de acrilonitrila era de 10 µg em 1 hora.

EXEMPLO 29

Uma mistura de 50 g de uma solução aquosa a 5% de quitosana Primex ChitoClear® TM-656 (como o formato) e 0,83 g de celulose em pó (Aldrich Chemical Company, 20 µm de malha) foi laminada em um moinho até a dispersão ser visualmente uniforme, então colocada sob vácuo para remover as bolhas. A dispersão foi moldada em um vidro laminado utilizando uma lâmina raspadora de 25 mil (0,64 mm), seca a 100° C, tratada com solução de

NaOH aquosa a 10%, lavada com água e seca (Amostra 29A). Um segundo filme foi produzido de modo similar, exceto após a secagem, ele foi então fechado em folha de alumínio e aquecido a 150° C por minutos, então tratado solução de NaOH aquosa a 10%, lavada com água e seca (Amostra 29B). As

5 medidas de MVTR e DMMP são apresentadas na Tabela 10.

TABELA 10

Amostra	MVTR (kg/m ² /24h)	DMMP (µg em 17 horas)
29 ^a	22,2	0
29B	27,0	0

EXEMPLO 30

A 80 g de solução aquosa a 5% de quitosana Primex ChitoClear[®] TM-656 (como o formato) foi adicionado 1 g de ARGO[®] Corn Starch (Amido de

10 Milho). A mistura foi moída por esferas para dispersar o amido de milho. Uma porção da dispersão foi moldada em um vidro laminado, seco a 100° C, tratado com solução de NaOH aquosa a 10%, lavada com água e seca para formar um filme espesso 0,9 mil (23 µm) espesso, turvo (Amostra 30A). Uma segunda porção da dispersão foi aquecida por 2 horas à 100° C e então convertida em

15 um filme como em 30A. O filme resultante (Amostra 30B) era de 0,8 mil (20 µm) de espessura e claro. O MVTR de cada filme era 20,8 kg/m²/24 h. A permeação DMMP era de 3 µg em 17 h para a Amostra 30A, 1 µg em 17 h para a Amostra 30B.

Os Exemplos 31, 32 e 33 mostram que pequenas quantidades de

20 cargas inorgânicas podem ser adicionadas ao filme de quitosana sem o impacto negativo das propriedades da barreira MVTR e DMMP.

EXEMPLO 31

Uma dispersão de 30 mg de sepiolita (silicato de magnésio hidratado; Pangel[®] S9, Grupo Tolsa, Madrid, Espanha) em 2 mL de água

foi adicionada a 33 g de uma solução de quitosana a 6% (Primex ChitoClear® TM-656) como o sal de formato em água (2 g de quitosana/ 0,55 g de ácido fórmico). A mistura em uma garrafa foi laminada em um moinho até ela estar uniforme. O produto foi moldado sobre um vidro laminado limpo com uma lâmina raspadora de 20 mil (0,51 mm). Após a
5 secagem à 100° C, o filme foi tratado com NaOH a 10%/ água por 10 minutos. O filme seco contém 1,5% de sepiolita. As medidas do MVTR e da permeação do DMMP estão apresentadas na Tabela 11.

EXEMPLO 32

10 O procedimento para o Exemplo 31 foi seguido para fabricar a solução, exceto, no lugar da sepiolita, 0,11 g de Cloisite® Na⁺ (montmorilonita, Southern Clay Products, Inc., Gonzales, Texas, EUA) foi adicionado para fornecer um filme seco com 5,5% de mineral. Em adição, o filme foi moldado com uma lâmina raspadora de 20 mil (0,51 mm) sobre
15 uma peça de folha de poliéster de Mylar® que tinha sido presa sobre uma placa de alumínio. O Mylar® tinha sido primeiro limpo com metanol. O agrupamento foi aquecido a 90° C em um forno com um leve vácuo por 20 minutos. Após a secagem, ele foi tratados com NaOH a 7%/ água por 15 minutos, enxaguado com água corrente por 4 minutos e seco durante a
20 noite sob vácuo e nitrogênio. As medidas do MVTR e da permeação do DMMP estão apresentadas na Tabela 11.

EXEMPLO 33

O procedimento para o Exemplo 32 foi seguido, exceto, no lugar da sepiolita, 0,11 g de Scotchlite™ Glass Bubbles S60/18000 (3M, Minneapolis,
25 Minnesota, EUA) foi adicionado para fornecer um filme seco com 5,5% de bolhas de vidro. As medidas do MVTR e da permeação do DMMP estão apresentadas na Tabela 11.

TABELA 11

Exemplo	Tipo de carga	% em peso da carga	MVTR (kg/m ² /24 h)	DMMP (µg em 17 h)
2	Nenhum	0	23,8	0
31	Sepiolita Pangel [®] S9	1,5	31,3	0
32	Cloisite [®] Na ⁺	5,5	31,3	0
33	Scotchlite [™] Glass Bubbles S60/ 18000	5,5	33,3	0

Onde um equipamento ou método é citado ou descrito no presente como compreendendo, incluindo, contendo, possuindo, sendo composto ou sendo constituído por certos componentes ou etapas, deve ser entendido, a menos que a afirmação ou descrição apresente explicitamente o contrário, que um ou mais componentes ou etapas, exceto aqueles explicitamente afirmados ou descritos, podem estar presentes no equipamento ou método. Alternativamente, uma realização de um equipamento ou método da presente invenção pode ser citada ou descrita como consistindo essencialmente de certos componentes ou etapas, indicando a ausência de componentes ou etapas que iriam alterar materialmente o princípio da operação ou as características de distinção o equipamento ou método. Ainda, se um equipamento ou método é afirmado como consistindo de certos componentes ou etapas, os componentes ou etapas exceto aqueles afirmados ou descritos não estão presentes aqui.

Onde o artigo indefinido "um" ou "uma" é utilizado com relação a uma afirmação ou descrição da presença de um componente em um equipamento, ou uma etapa em um método, da presente invenção, deve ser entendido, a menos que a afirmação ou descrição apresente explicitamente o contrário, que a utilização de tal artigo indefinido não limite a presença do componente no equipamento, ou da etapa no método, a uma em número.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA A INIBIÇÃO DA PERMEAÇÃO DE UM AGENTE, quimicamente ou biologicamente prejudicial através de um laminado ou estrutura ou item do vestuário fabricado a partir do mesmo, ao incluir dentro
5 do laminado um filme de quitosana contínuo.
2. ESTRUTURA PROTETORA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, que compreende um filme de quitosana contínuo e pelo menos um camada do tecido.
3. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo
10 com a reivindicação 2, em que dita estrutura é um laminado que compreende um filme de quitosana contínuo e pelo menos uma camada do tecido.
4. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo com a reivindicação 3, em que o filme de quitosana ainda compreende um ou mais membros selecionado a partir do grupo que consiste em polímeros
15 naturais, polímeros sintéticos, agentes reticulantes, cargas, retardantes da chama, plastificantes, endurecedores e estabilizantes, e em que o filme compreende pelo menos 50% de quitosana em peso.
5. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo com a reivindicação 3, que compreende ainda um substrato sobre o qual o
20 filme de quitosana é moldado a partir da solução, em que o substrato é essencialmente sem protusões acima do plano do substrato que são maiores do que a espessura desejada do revestimento de quitosana que será transformada no filme.
6. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo
25 com a reivindicação 5, em que o substrato é selecionado a partir do grupo que consiste em filmes, folhas e membranas microporosas.
7. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo com a reivindicação 5, em que o substrato compreende pelo menos um filme

de um material selecionado a partir do grupo que consiste em polímeros polares, em que o polímero polar é um elastômero, polímero vítreo ou material semi-cristalino.

8. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo
5 com a reivindicação 7, em que o polímero polar é selecionado a partir do grupo que consiste em copolímeros de tetrafluoroetileno de ácido perfluorsulfônico, poliuretanos, copolímeros de poliamida em bloco de poliéter, copolímeros de poliéster em bloco de poliéter, copolímeros em di- e tri-bloco de estireno – poliolefina sulfonados e homopolímeros e copolímeros de álcool polivinílico.

10 9. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo com a reivindicação 3, que ainda compreende uma camada externa e, opcionalmente, um revestimento interno, cada um compreendendo independentemente pelo menos um membro do grupo que consiste em tecido, tecido não tecido, filmes e membranas microporosas.

15 10. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo com a reivindicação 9, em que o tecido e o tecido não tecido compreendem um ou mais membros selecionado a partir do grupo que consiste em aramida, polibenzimidazol, náilon e algodão.

20 11. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo com a reivindicação 3, em que a Taxa de Transmissão do Vapor da Umidade é de pelo menos $2 \text{ kg/m}^2/24 \text{ h}$ e a velocidade de transporte de pelo menos um agente biológico ou químico prejudicial à saúde humana é baixa o suficiente para evitar a ocorrência de lesões, doenças ou morte causada por dito agente biológico ou químico.

25 12. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo com a reivindicação 11, em que o agente biológico ou químico é selecionado a partir do grupo que consiste em agentes de gases nervosos, agentes vesicantes, levisitas, mostardas de nitrogênio, gases lacrimogêneos e agentes

de controle do tumulto público, substâncias químicas industriais tóxicas, pesticidas; fosgeno, cloro, parationa, acrilonitrila; e viroses, bactéria e toxinas.

13. ESTRUTURA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, de acordo com a reivindicação 3, que compreende ainda pelo menos uma camada adicional.

5 14. ARTIGO ACABADO, que incorpora um laminado que compreende um filme de quitosana contínuo e pelo menos uma camada de tecido.

15. ARTIGO ACABADO, de acordo com a reivindicação 14, em que dito artigo é selecionado a partir do grupo que consiste em itens de vestimentas, abrigos e capas protetoras.

10 16. ITEM DE UMA VESTIMENTA, de acordo com a reivindicação 15, em que o item da vestimenta é selecionado a partir do grupo que consiste em revestimentos de parede, trajes protetores, casacos, jaquetas, vestimentas protetoras de uso limitado, roupa para chuva, calça de esqui, luvas, meias, botas, sapatos e coberturas de botas, calças, capas, chapéus,
15 máscaras, camisas e vestimentas médicas.

17. VESTIMENTA MÉDICA, de acordo com a reivindicação 16, em que a vestimenta médica é selecionada a partir do grupo que consiste em jalecos médicos ou cirúrgicos, luvas, chinelos, sapatos ou coberturas de botas e coberturas de cabeça.

20 18. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, em que dito método fornece proteção da classe militar contra a exposição dérmica aos agentes biológicos e químicos potencialmente encontrados em um ambiente de combate; proteção do corpo de socorristas dos agentes biológicos ou químicos em uma situação de resposta à emergência; ou proteção ao o corpo de limpeza
25 dos agentes biológicos ou químicos durante uma situação de resposta do material nocivo.

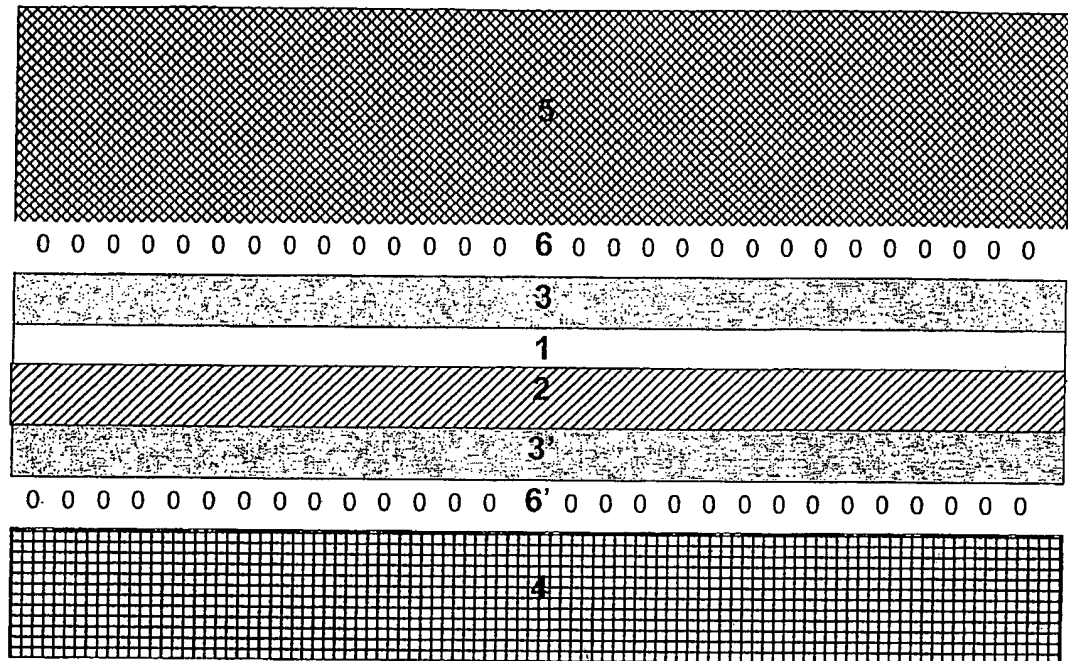


FIG. 1

RESUMO**“MÉTODO PARA A INIBIÇÃO DA PERMEAÇÃO DE UM AGENTE,
ESTRUTURA PROTETORA SELETIVAMENTE PERMEÁVEL, ARTIGO
ACABADO, ITEM DE UMA VESTIMENTA E VESTIMENTA MÉDICA”**

5 A presente invenção se refere a filmes e laminados de quitosana que são fabricados a partir destes filmes. Os filmes e laminados podem ser utilizados para fabricar uma variedade de artigos acabados que podem ser utilizados para fornecer proteção de substâncias químicas perigosas e agentes biológicos.