[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B32B 27/12
D06N 3/04
D06M 15/227

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95192300.5

[45]授权公告日 2001 年 10 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1072561C

[22]申请日 1995.1.26
[21]申请号 95192300.5
[30]优先权
[32]1994.3.30 [33]US [31]08/220,133
[32]1994.8.11 [33]US [31]08/289,165
[32]1994.12.19 [33]US [31]08/358,423
[86]国际申请 PCT/US95/01170 1995.1.26
[87]国际公布 WO95/26881 英 1995.10.12
[85]进入国家阶段日期 1996.9.26
[73]专利权人 W·L·戈尔及同仁股份有限公司
地址 美国特拉华州
[72]发明人 H·S·吴
[56]参考文献

US3940359A	1976. 2.24	C08L27/12
WO92/21715A	1992.12.10	C08J9/00

审查员 陆建军

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 刘立平

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 织物层状材料

[57]摘要

一种织物层状材料，包括：(a)一织物，该织物粘结至(b)一微孔聚合物基材上，其中，所述的织物层状材料中含具有重复的氟代有机侧链的聚合物，该聚合物是由一水分散液施加的，在所述水分散液中的聚合物的平均粒径在0. 01 和0.1 微米。所述的织物层状材料具有优异的疏水性和疏油性。

ISSN1008-4274

00.10.16

权　利　要　求　书

1. 一种织物层状材料，包括：

（a）一层织物，该织物粘结至

（b）一层微孔聚合物基材，上述织物粘结其上，

其中，所述的织物层状材料中含有重复的氟代有机侧基链的有机聚合物，它是以水分散液施加的，在所述水分散液中，聚合物的平均粒径在 0.01 和 0.1 微米之间。

2. 如权利要求 1 所述的织物层状材料，其特征在于，所述的有机聚合物存在于微孔聚合物基材中。

3. 如权利要求 1 所述的织物层状材料，其特征在于，所述的有机聚合物存在于织物中。

4. 如权利要求 1 所述的织物层状材料，其特征在于，所述的有机聚合物存在于微孔聚合物基材和织物中。

5. 如权利要求 1 所述的织物层状材料，其特征在于，所述的水分散液中的聚合物颗粒的平均粒径为 0.01-0.05 微米。

6. 如权利要求 1、2、3、4 或 5 中任一项所述的织物层状材料，其特征在于，所述的有机聚合物是选自由自下述化合物制得的聚合物：

丙烯酸氟烷基酯、甲基丙烯酸氟烷基酯、氟烷基芳基氨酯、氟烷基烯丙基氨酯、氟烷基马来酸酯、烯丙基氟烷基氨酯、氟烷基丙烯酰胺及磺酰胺丙烯酸氟烷基酯。

7. 如权利要求 1、2、3、4 或 5 中任一项所述的织物层状材料，其特征在于，所述具有重复的氟代烷基侧链的有机聚合物是交联的。

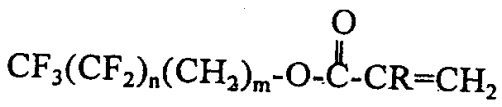
8. 如权利要求 1、2、3、4 或 5 中任一项所述的织物层状材料，其特征在于，所述有机聚合物中的重复的氟代烷基侧基链的单元是衍生自下述化合物

$$CF_3(CF_2)_n(CH_2)_m\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}CR{=}CH_2$$

式中，n 为 1－21 的一个整数,m 为 1－10 的一个整数，而 R 为 H 或 CH_3.

00.10.16

9. 如权利要求 8 所述的织物层状材料，其特征在于，所述有机聚合物的仅有的重复单元衍生自下述化合物



式中，n 为 1－21 的一个整数,m 为 1－10 的一个整数，R 为 H 或 CH_3.

10. 如权利要求 1 所述的织物层状材料，其特征在于，所述织物粘结在（b）一层聚四氟乙烯的微孔薄膜上，其中，所述的微孔结构籍由原纤作相互连接的节点构成。

说　明　书

织物层状材料

有关申请的相互参照

本发明为美国专利申请 08/289,165 号的部分续展申请，后者又是作为美国专利申请 08/038,573 号的分案申请的美国专利申请 08/220,133 号的部分续展申请.

发明领域

本发明涉及一种含有经涂敷材料的织物层状材料，所述的涂层从一具有氟烷基侧链的亚微米级聚合物颗粒的水分散液制得.

技术背景

微乳状液(microemulsions)早为本领域所熟知. 它们是一种油、水及表面活性剂的稳定的各向同性的混合物. 其它成分，如一种盐或助表面活性剂（醇、胺、或其它双亲分子），也可是该微乳状液组成的一部分. 以各自明显不同的区域(domain)内存在的油和水由一富含表面活性剂的界面层所分隔. 由于所述的油或水的区域很小，微乳状液从肉眼视觉上来说就呈透明的或半透明的，且是非双折射的状态. 与乳状液不同，微乳状液呈平衡态，且一旦接触，其组成成分即立刻形成微乳状液.

根据组成和温度的不同，微乳状液可有多种微细结构. 其共同的结构特征是，存在一种富含表面活性剂的层，分割富油区域和富水区域. 其最通常的结构有如下三种：一种是所谓的油包水微乳状液，其中，水含于一处于连续的富油域中的特别域（滴粒）中. 另一种是所谓的水包油微乳状液，其中，油含于一处于连续的富水域中的特别域中. 第三种为双连续相的微乳状液，其中，存在延伸于整个液体内的、油和水的通道互相交缠的连通的油区域和水区域，所述的油区和水区有富含表面活性剂的薄膜分割开（海绵状结构）.

与本体聚合和溶液聚合方法不同，使用可被认为是一种油剂的不饱和烃的乳液或微乳状液的聚合方法，可以获得高反应速率、高转化率及大分子量的聚合物. 在上述二种乳化液的聚合方法中，可以认为，由于单体分子集中于许多微乳状液的许多不连续区域中，因而，可以获得高反应率、高转化率及大分子量，这样的高反应率、高转化率及大分子量又促进了单体分子之间的反应. 比起以往的乳液聚合方法来，微乳液的聚合方法具有许多优点. 首先，乳化液是浑浊的和不透明的，而微乳状液乳液通常是透明的和半透明的，因此，它们特别适于光化学的反应. 第二，微乳液的聚合方法使得含有其颗粒小于那些以通

常的乳液聚合方法制得的颗粒粒径的稳定的、单分散胶乳的制造成为可能。最后，微乳状液的结构的多样性(液滴结构和双连续相结构)是由热力学确定的，微乳状液通过快速的聚合后可以保持一些其初始结构的某些特性。

本领域已知，可用氟化聚合物的涂敷来改性多孔的基材。这样，为了增加它们的疏水性和疏油性，可以对所述的多孔基材涂敷以一种拒水及拒油的聚合物。不过，这种方法通常需用价格昂贵及/或有害环境的氟化溶剂，例如，CFC类。另外，氟化单体的水乳液聚合方法通常产生粒径在0.1—10微米范围的颗粒，这就使得在具有亚微米级孔隙结构的基材上进行均匀的涂敷就很困难。而且，这种在涂敷中产生的大粒径颗粒可能导致微孔结构中的微孔堵塞，这种情况在很多应用中是有害的。

从而，有必要提供一种基于使用所述涂敷的基材形成的新制品。

发明简述

本发明涉及一种含有经涂敷材料的织物层状材料，所述的涂层由从一具有氟代烷基侧链的亚微米级聚合物颗粒的水分散液制得。

在本发明中，将用于如服装或过滤布的织物，以其整体或一部分层压在一微孔聚合物材料上面。其中，所得的层压材料中包括一种具有重复的全氟化有机侧链的有机聚合物，所述的有机聚合物以其中聚合物颗粒的平均粒径在0.01和0.1微米的水分散液使用。

此处，“织物”一词意指纤维组成的材料，该材料包括机织织物、非织造织物、针织物、毡制材料等。

此处，“微孔”一词意指该微孔聚合物的材料的形态。其上的微细孔隙从该材料的一侧穿出至另一侧。其举例之一为记载于Gore的美国专利第3,953,566号的发泡多孔膜(一种多孔的聚四氟乙烯)，以原纤作内连接的节点微结构。

由于使用微乳状液聚合颗粒的水分散液，聚合物的颗粒非常小，所以可均匀地涂敷于小孔的内侧壁表面上，经加热，该聚合物涂膜熔化，流动，在内孔壁上形成薄的均匀的涂膜。由此，赋于织物层状材料以最大的聚合物的疏水性和疏性油。

在一个实施方案中，有机聚合物是分布或处于整个织物层状材料上。这是最简单的情况，此时，将织物层状材料浸渍于聚合物颗粒的水性溶液中，再加热熔化该有机聚合物颗粒即可得到。

在另一个实施方案中，该有机聚合物涂敷于微孔聚合物材料的小孔内侧。这同样可由将有机聚合材料浸渍于水性分散液中，再加热熔融该有机聚合物颗粒，使其流动于小孔内表面而容易地达到。

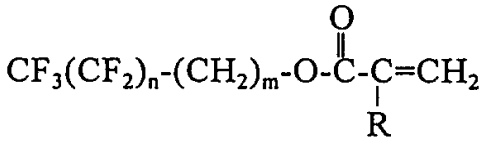
在又一个实施方案中，有机聚合物被置于织物之中。这也可由浸渍或喷施而达到。

发明的详细说明

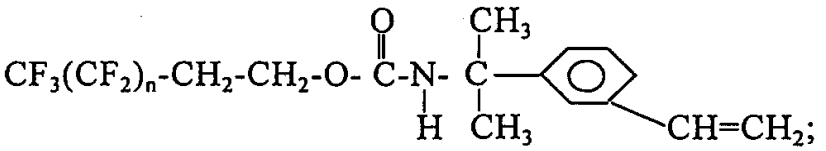
有机聚合物颗粒的水分散液的制取取决于形成聚合物的单体微乳状液的成分的仔细选择．本发明的单体微乳状液由混合水、含氟代烃侧基的未饱和的有机单体、氟化表面活性剂，及，有选择地，混合助溶剂或无机盐而制得．其用量为 1 - 40 %（重量），优选的是 5 - 15 %（重量）的氟化单体； 1 - 40 %（重量），优选的是 5 - 25 %（重量）的表面活性剂；其余为水．

其他的单体也可用来制备共聚物，但是，具有氟烷基侧基的单体应至少占单体的 30 %（重量）、较好的是 50 %（重量）、最好的是 70 %（重量）．其他单体的举例包括，如烯烃的不饱和的有机烃及未氟化的丙烯酸或甲基丙烯酸单体．在某些情况下最好加入交联剂．交联的单体的范围很广，该范围包括，具有官能团及/或不饱和基团的单体，这些基团可通过一加成反应或缩合反应形成共价键．该些交联剂举例有：烯丙基缩水甘油醚，全氟烷基马来酸酯， N - 羟甲基丙烯酰胺， N - 羟甲基甲基丙烯酰胺，丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，丙烯酸牙丙啶基酯，甲基丙烯酸牙丙啶基酯，双丙酮丙烯酰胺，双丙酮甲基丙烯酰胺，羟甲基化双丙酮丙烯酰胺，羟甲基化双丙酮甲基丙烯酰胺，二丙烯酸亚乙酯，二甲基丙烯酸亚乙酯，丙烯酸羟基烷基酯及甲基丙烯酸羟基烷基酯．

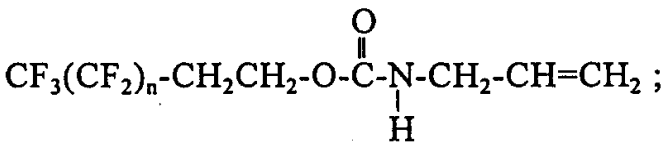
有代表性的、具有全氟烷基侧基的有机单体包括具有如下式的全氟烷基端基的丙烯酸氟烷基酯及甲基丙烯酸氟烷基酯；



式中， n 为 1 - 21 的一个整数,m 为 1 - 10 的一个整数，而 R 为 H 或 CH_3；如，氟烷基芳基氨酯；



及如下的氟烷基烯丙基氨酯；



又如，氟烷基马来酸酯；

$$CF_3(CF_2)n\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH;$$

丙烯酸氟烷基氨酯；氟烷基丙烯酰胺；丙烯酸氟烷基磺酰胺等等.

可以明白，在全氟化烷基端基 CF_3（CF_2）n 中，很难制得其中 n 为单一数目的化合物，而且，该端基通常为具有各种链长的基团的混合物，其中，主要是 n 为 5，7，9，及 12 的混合物.

本发明中所用的氟化表面活性剂具有通式

$$R_f RYX_1$$

式中，Rf 为碳原子数为 1 - 15，优选的是 6 - 9 的全氟烷基或全氟烷基酯基，而 R 例如为一碳原子数为 0 - 4 的亚烷基或亚烷基硫醚键（$-CH_2-S-CH_2-$）. 对氟化阴离子型表面活性剂来说，Y 例如为羧酸基（COO-），磺酰基（SO_3），或硫酸基（SO_4 -），X 为碱金属离子或氨离子. 对氟化非离子型表面活性剂来说，Y 例如为氧乙烯基$(OCH_2CH_2-)_m$，其中，m 为 1 - 15，更好的是 3 - 9 的整数，X 为羟基. 对氟化阳离子型表面活性剂来说，YX 例如为季铵盐.

为聚合如上所述的微乳状液，单体微乳状液的温度调节至 5 - 100 ℃，更好的是调节至 5 - 80 ℃，加入产生聚合反应引发剂的游离基. 较好的引发剂包括过硫酸盐、偶氮引发剂，例如，2,2-偶氮双（2 - 氨基丙烷）二氢氯化物；过氧化物，或光引发剂，例如，紫外线引发剂及 γ 射线引发剂. 所用的引发剂的量可在基于单体含量的 0.01-10%（重量）的范围. 如果希望加快微乳状液的形成，可以使用如醇、胺类或其它两性的分子或盐作为助溶剂.

上述引发剂的引入导致单体的聚合开始和反应的进行. 生成的聚合物颗粒胶乳的平均粒径为 0.01-0.1，较好的是 0.01 - 0.05，最好的是小于 0.04 或 0.03 微米. 聚合物的平均分子量大于 10,000，较好的是大于 50,000. 异乎寻常的小粒径提供给聚合物系统许多优于那些含有较大颗粒的聚合物系统的优点. 该系统为一胶态分散液，且通常应清晰而不是浑浊的. 所述的小粒径颗粒有助于产生均匀厚度的涂层，并保持了微孔质聚合物材料基材的优良的透气性. 聚合物主链上的侧基的高氟本性有助于增加涂有该聚合物的基材的疏水性和疏油性.

如此形成的聚合物可方便地加到织物层压材料上，或在层压之前，使用至该织物或微孔聚合物材料上. 该聚合物的施加可使用辊涂法、迈耶棒涂敷法、浸渍法、刷涂法、喷雾法，或使用刮刀涂法直接从胶体的水悬浮液方便地进行. 合适的微孔基材包括如多孔聚乙烯或聚丙烯，聚氨酯及发泡 PTFE 等的任何形式（如片状）的微孔聚合物薄膜.

另外，可以将单体的微乳状液乳液加到基材上，然后，由光引发剂导致微乳状液聚合.

一旦进行了涂敷，就可用简便的方法，例如加热、蒸气洗提、真空蒸发及诸如此类的方法等，抽出水、表面活性剂或引发剂.

上述的有机聚合物颗粒会将其性能赋于至涂敷基材上，可用于获得所需的基材性能．例如，由浸透丙烯酸氟烷基酯或甲基丙烯酸氟烷基酯的聚合物颗粒，形成涂层，提供疏水性及疏油性．丙烯腈、醋酸乙烯、及其它功能化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的聚合物颗粒即可提供疏水性，又可提供疏油性，或者，根据使用的官能团，有选择地提供疏水性或疏油性.

由于使用聚合单体微乳状液形成聚合物颗粒涂层，该颗粒具有很高的分子量（大于 1×10^5）．这使涂层经久耐用，因为高分子量使聚合物对溶解的有机溶剂更少敏感性．小粒径也有助于在小孔内部形成均匀的涂层.

另外，涂料分散液为一水基分散液，这样，其使用可不用溶剂，且对环境无害.

当聚合物被使加至微孔聚合物的基材上之后，该聚合物通常作为涂层存在于含微孔的基材的内部结构中．既然，该有机聚合物产生了疏油性和疏水性，则该微孔聚合物基材最好由一疏水性聚合物制成．一个特别理想的微孔聚四氟乙烯聚合物基材如在 Gore 的美国专利 3,953,566 号上所公开的，由拉伸聚四氟乙烯的带子或薄膜而制得．在该方法中，所述的结构由节点和连接这些节点的原纤所组成的网状结构构成，所述的节点和原纤就构成了内部的孔隙结构．该聚合物就涂敷在这些节点和原纤之上.

所述的织物可以是由纤维制成的任何材料，例如，机织织物材料，非织造织物材料，针织物材料，纱布织物材料，毡化材料，起绒织物材料，等等．该些织物通常含有空隙或孔隙，即，通过织物的通道，且，所述的涂层涂料以如上所述方法粘附于空隙壁及小孔壁上.

用加热及/或加压的方法将织物层压至微孔基材上，可获得织物和微孔聚合物材料构成的的层压材料．通常，也可由使用粘接剂获得所述的层压材料．如果，所述的织物及涂层的基材是具有可透水汽性的，则，所使用的粘接剂也应是可渗透水气性的，或者是以任何非连续的方式应用，这样，所得的层压材料可保持其透水汽性能．合适的水汽可渗透的粘接剂包括，在软段中主要含有氧（乙烯）单元的聚氨酯．这种聚氨酯粘接剂常常与一发泡的微孔聚四氟乙烯基材共同使用，所述的基材为一水汽可渗透的、而液态水不能通过的膜.

上述的层压材料是柔软的，且可用于制造具有优秀的疏水性和疏油性的水汽可渗透的服装，例如，外衣，衬衫，裤子，帽子，手套，鞋子，袜子，及诸如此类．在如上所述的应用中，所述的层压材料可形成衬里、罩子、外层用布、里层用布、或夹层用布等等．上述层压材料也可适用于防止病毒感染的外科大褂等的医疗用途，以及如床单、枕头、窗帘等等的使用.

上述层压材料同样也可用于如空气过滤器及诸如此类的过滤介质等的使

用．它们可用于去湿器及空调器．涂层的微孔有机基材可用于提供一种增强了疏水性和疏油性的可透气制品．这样，这些产品可用作空气过滤器、通风口过滤器及电线的绝缘层用．

测试方法

颗粒粒径测定

用准弹性光散射法测定粒径．将下面实施例所述方法获得的微乳状液的试样用水稀释至原体积的 100 倍，以消除粒子间的相互作用．在 25 ℃下，用—Brookhaven Model 9000AT 角度仪和相关函数分析仪，在 90 度的散射角，测得准弹性光散射的累积函数．用相关函数去拟合二项累积表达式，以获得表观扩散系数，该系数通过 Stock-Einstein 关系式对应于给出的粒径．设溶剂的粘度即为水的粘度．

分子量

在沉淀及用丙酮水洗聚合物后，测得其分子量．洗过的聚合物溶于 50 ℃的 Fluorinert FL-75 中．在室温下，用— Viscoteck Model 600 RALLS 和— 0.67 微米波长的差示折射仪测得分子量和聚合物浓度．上述 Viscoteck Model 600 RALLS 仪器在 90 度的散射角度记录了光散射强度，该值与使用经典的光散射原理与聚合物分子量有关．

透气性－格利数试验

如下所述地获得格利数:

用一台 W & L.E. Gurley & Sons 公司制造的格利透气性测定仪（ ASTM D726 － 58 ）测得样品对气流的阻力．其结果用格利数（ Gurely Number ）给出，该指数表示在 4.88 英寸的水柱的压力下降条件下， 100 立方厘米的空气通过 1 平方英寸的试样时、压力下降 4.88 英寸的水柱时以秒计的所需的时间．

拒油性试验

在这些试验中，以 AATCC 测试法 118 － 1983 作 油值的测试．该数值越高，其拒油性越好．

起泡点

以 ASTM F316 － 86 的方法测得起泡点．异丙醇用作填充测试样品中孔隙的润湿流体．

所述的起泡点为从所述的试样中的最大的孔隙中置换出异丙醇，从而产生最初连续的空气气泡的空气压力．该最初气泡可由其从覆盖在多孔介质试样上

面的异丙醇液体中的上升观察得到．该测试提供了对最大孔径的估计．

孔隙率

孔隙率以所形成的多孔材料的容积密度与该材料所由之形成的非多孔固体材料的理论密度之比表示．

人工耐汗渍牢度试验－蒸发法

本试验的目的是模拟人体的出汗对材料的防水性的影响．在本试验中，通过置于一试架上的测试样品，蒸发一定量的人工汗．然后，再检测试样是否漏水之前，漂洗和烘干试样．在 1psi （ 0.070kg/cm^2 ）的低压下对样品施以水压．如果，发生水的渗漏，即可判断为漏水，因此，该材料在人工的汗渍条件下并不保持其防水性．相反，如果不发生水的渗漏，即样品不漏水，则表示防水性能得以保持．

透湿速率测试（ MVTR ）

在该测试方法中，将含有 35 重量份的醋酸钾和 15 重量份的蒸馏水的溶液约 70ml 装入一容积 133ml 的、其装置面的内径为 6.5cm 的聚丙烯杯中．一具有 MVTR 最小约为 60,000g/m^2/24 小时的(其测量方法见授予 Crosby 的第 4,862,730 号美国专利，用醋酸钾溶液）发泡（多孔）的聚四氟乙烯（ PTFE ）薄膜（可从 Newzrk, Delaware 的 W. L. Gore & Associates, Inc., 购得）热封于所述的杯沿，以产生一个绷紧的、不漏水的、含有该溶液的微孔阻挡层．

将一类似的发泡 PTFE 薄膜置于一水浴的表面．该水浴装置装有一个温度控制室和一水循环浴，控制温度在 23 ℃ ± 0.2 ℃．

在测试之前，在 23 ℃ 的温度、 50 % 的相对湿度下，调节样品的温、湿度．放置样品，使欲测试的微孔聚合物薄膜与置于水浴表面的发泡聚四氟乙烯薄膜接触，平衡 15 分钟，然后才引入所述的杯子装置．

称重杯子装置，其精度为 1/1000g，并将其倒置于测试样品的中心．

水浴中的水和饱和醋酸盐水溶液中的水，在其扩散方向上产生水流，为水的迁移提供了驱动力．测试试样 15 分钟，然后，移去杯子装置，再次称重．从各自杯子装置的重量增加计算得到 MVTR ，表示为每 24 小时中的每平方米试样的 gm 的水重．

苏特试验

用一改进的苏特测试方法测试材料样品的防水性能．该苏特测试为一低的进水压力试验．该测试方法基本上由下述步骤组成：向所测试样的一面施加水压，观察该样片的另一侧是否有水渗透出来．

在一容器装置中用两块橡皮垫圈夹住待测试的样品，所述的夹持使试样样片对水平面是倾斜的。该试样的外侧面向上，暴露于大气中，便于密切观察。先从所述的装置中去除空气，通入水，此时，水压施加在试样内表面的直径 7.2cm(3.0 英寸)区域上。用一连接至蓄水池的水泵对样片 L6(见实施例)增加水压至 2psi(0.14kg/cm^2)，而对样品 L1－L5，增加水压至 1psi(0.070kg/cm^2)，以适当的仪表指示压力及用一直线阀门调节。

仔细观察样品的外侧表面，观察是否有水通过该材料渗出。在表面上见到水即可认为是渗水。如果，一样品被认为是合格的，则在 3 分钟后，其表面上仍未见有水。

肘压试验(Elbow Lean Test)

将以垫子用人造血液饱和浸渍，该血液表面张力调节至 40 达因/cm。将一试样置于该垫子上，然后用肘部向样品施加压力，以模拟服装的肘部产生的压力。如未见有血液的渗透，则表示该样品合格。

病毒渗透试验 ES22—1992

本试验按 ASTMES22—1992 进行。该试验测试材料在恒定的接触下，阻止微生物通过的能力。本测试方法是专门用于模拟试验乙型肝炎、丙型肝炎及人体免疫病毒的病毒渗透情况。由于这些生物体很难使用，该测试使用了一种噬菌体，即 Phi－X174。Phi－X174 为一种直径 0.027 微米的最小的已知病毒，在大小和形状上，类似于丙型肝炎病毒，为已知最小的血载病原体。将样品置于一个将试验微生物和观察孔分割开来的栅格上。

所记录的时间和压力为在一个大气压下为 5 分钟，2.0psi(0.14kg/cm^2)下为 1 分钟，再在一个大气压下为 54 分钟。如果，在测试 60 分钟，或不到 60 分钟发生肉眼可见的液体渗透，即停止试验。即使在未见有液体渗透的场合，也可用一很灵敏的微生物测定方法确定测试结果是否合格。通过该项测试的织物可认为具有很高的防液体及防微生物渗透的性能。

实施例

1.分散液 A

A.在一 4 升的钢制反应器中，装入 2500g 的去离子水和 320g 的全氟辛酸胺(3M 公司制的 FluoradFC－143)。氩气(3psig)清洗反应器 15 分钟。密封。在 600rpm 的搅拌速度下，将反应器内的混合物加热至 80℃。

B.然后，在 50℃下予混合 200g 带有氟烷基侧基的氟烷基酯 $CH_2=CHCOOCH_2CH_2R_f$(式中，R_f 为氟化的 $C_4－C_{16}$的烷基)(杜邦公司制的 ZonylTA－N,)、4g 烯丙基缩水甘油酯(AGE)＋4g 丙烯酸叔丁酯后，装入

该反应器．接着，将 2gV-50 （ Wako 公司制）（据认为是 2,2-偶氮双（ 2 - 氨基丙烷）二氢氯化物）的自由基引发剂预先溶于 100g 的 H_2O 中，装入反应器，以引发微乳状液聚合反应．反应在 80 ℃下进行 1 小时．

C．重复步骤 B，不同之处在于，使用了 180gTA - N、3.6g 的 AGE、3.6g 的 TBA 及 1.87g 的 V - 50．

D．重复步骤 B，不同之处在于，使用了 160g 的 TA - N、3.2g 的 AGE、3.2g 的 TBA 及 1.6g 的 V - 50．

E．重复步骤 B，不同之处在于，使用了 140gTA - N、2.8g 的 AGE、2.8g 的 TBA 及 1.4g 的 V - 50．

最终的混合物冷却至室温，蒸馏水稀释至 10,000g 的清净的分散液．以光散射技术测量其平均粒径为约 0.034 微米．所产生的聚合物的分子量测得大于 1 百万．

2．分散液 B

试验过程如同上述分散液 A，其不同之处在于，使用了如下式的具有氟烷基侧链的氟甲基丙烯酸酯（杜邦公司制的 Zonyl TM ）以取代氟代丙烯酸酯，Zonyl TA-N．其平均粒径及分子量如同分散液 A 的产品．

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}COOCH_2CH_2R_f$$

3．薄膜基材的涂敷

在从 W. L. Gore & Associates, Inc.，购得的 MVTR 的发泡（多孔）的聚四氟乙烯（ PTFE ）膜上，用分散液 A 和 B，以浸渍法进行涂敷，然后在 220 ℃的烘箱中干燥，去除水分和全氟代辛酸胺，使聚合物流动，在多孔的 PTFE 微结构上的原纤和节点上形成一薄的涂敷层．由此，得到二层涂敷薄膜：一种为薄膜 A，17g/m² 重、起泡点 20 - 25psi、孔隙率约为 80 %、厚约 50 微米；另一种是薄膜 B，23g/m² 重、起泡点 20 - 25psi、孔隙率约为 80 %、厚约 65 微米．

4．涂敷薄膜的测试

对所得的涂敷薄膜作拒油性和透气性的测试，其结果示于下表．

薄　　膜	油值	透气性（格利数）
(a) 薄膜 A 未涂敷	1	8 秒
(b) 薄膜 B 未涂敷	1	9 秒
(c) 薄膜 A，以分散液 A 涂敷	8	10 秒
(d) 薄膜 A，以分散液 B 涂敷	7	10 秒
(e) 薄膜 B，以分散液 A 涂敷	8	11 秒

5．织物层压材料的制备

用一聚氨酯粘接剂以点接方式，将上述涂敷薄膜分别粘合至尼纶 taslite 织物、Nomex 格子睡衣织物及 US 101 聚酯织物上．所得的织物层状材料特征如下:

织物层状材料

L1 = 膜（a）+尼纶 taslite　　2 层

L2 = 膜（b）+Nomex 格子睡衣　　2 层

L3 = 膜（c）+尼纶 taslite　　2 层

L4 = 膜（d）+尼纶 taslite　　2 层

L5 = 膜（e）+Nomex 格子睡衣　　2 层

L6 = 膜（a）+聚酯（US101）+膜（e）+聚酯经编织物 3 层

US101 为具有 2.2oz/m^2（57.27g/m^2）平纹组织的布面的 100 % 的聚酯织物．经编织物为 1.8oz/m^2（51.03g/m^2）．这些材料以凹版印花纹粘结．

6．层压材料测试

a) 上述织物层状材料经人工出汗蒸发试验，其结果如下:

织物层状材料 L1：不通过，漏水

织物层状材料 L1：不通过，漏水

织物层状材料 L2：失败，漏水

织物层状材料 L3：通过，防水

织物层状材料 L4：通过，防水

织物层状材料 L5：通过，防水

织物层状材料 L6：通过，防水

b)透湿速率（MVTR） 对所有的织物层状材料 L1 - L6，起始 MVTR 至少约为 14,000gm/m^2/24 小时．

c) L3 、 L4 、 L5 经 20 次标准家用洗衣机的洗涤，保持如同未经洗涤的试样的拒油性.

d) 经洗涤、干燥、高压釜定型处理（ WDA ）后的测试效果

洗涤、干燥、高压釜定型处理的过程如下进行:

洗涤处理

在该处理中，顺序进行下列步骤.

步骤	时间（分）	化学品	方法 A	方法 B
清洗	2			
清洗	2			
预洗	8	加洗涤剂	170°F	160°F
肥皂水	8		180°F	160°F
漂白	8	只在方法 B 中加漂白剂		是
漂洗	2			
漂洗	2			
漂洗	2			
漂洗	2			
酸	5	加酸		

干燥处理

190 F 下进行 30 分钟，然后冷却 5 分钟.

高压釜定型处理

使用 Amsco 公司生产的 Model No. 2013 高压釜，将织物层状材料置于釜中， 270F （ 132 ℃ ）下杀菌 4 分钟，然后干燥 15 分钟.

织物层状材料 L6 经多次 WDA 循环处理（每一循环处理过程已如同上述），然后，进行各种测试. 其结果示于下表，其中， P 表示通过.

层压材料 L6 的耐久性

使用方法	WDA 循环数	MVTR	苏特试验	肘压试验	收缩率	喷醇试验	ES22 通过再试验
方法 A	0	14188	P	P			3
	0	14333	P	P			3
	10	12203	P	P			
	10	12255	P	P	6.7	P	
	20	11820	P	P	7.1		
	20	12146	P	P	7.5	P	
	30	11410	P	P	7.75	P	
	30	11150	P	P	8.25	P	
	40	11693	P	P	8.6	P	
	40	11549	P	P	9.3	P	
	50	10774	P	P	9.1	P	
	50	11236	P	P	9.6	P	
	60	10850	P	P	9.6	P	
	60	10421	P	P	9.6	P	
	70	10779	P	P	10	P	
	70	10803	P	P	10	P	
	80	9802	P	P	10	P	
	80	10478	P	P	10.1	P	
	90	9038	P	P	10	P	
	90	9345	P	P	10.3	P	
	100	7812	P	P	10	P	2(<1)|(6)
	100	9420	P	P	10	P	3(<1)
方法 B	0	14333	P	P			3
	0	14188	P	P			3
	10	11758	P	P	6.25	P	
	10	11688	P	P	6	P	
	20	11161	P	P	7	P	
	20	11636	P	P	7	P	
	30	11491	P	P	7.6	P	
	30	11184	P	P	7.5	P	
	40	10953	P	P	8	P	

40	10947	P	P	8	P	
50	10710	P	P	8.2	P	
50	10716	P	P	8	P	
60	10884	P	P	8.2	P	
60	10889	P	P	8.2	P	
70	10503	P	P	9	P	
70	10792	P	P	9	P	
80	10215	P	P	9	P	
80	9293	P	P	9	P	
90	10768	P	P	8.2	P	
90	10840	P	P	9.5	P	
100	10388	P	P	9.5	P	3(<1)
100	10426	P	P	9.5	P	3(<1)

由上可见，即使经过 100WDA 循环，水静压试验（苏特试验）都能通过，没有渗漏．未见有人造血液的渗出．在所有进行了病毒试验的试样中，除一个试样尚需重新试验（具有 6 个菌斑形成单元）之外，其余的皆通过试验．

当喷施以异丙醇时，所述试样并未在 100 循环之前分层．在经 100WDA 循环后，L6 织物层状材料的层片仍未开始分层．再连续进行另一 100 次的 WDA 循环后，L6 织物层状材料仍未分离．