(19) Octrooiraad Nederland

(11) 9520021

(12) A TERINZAGELEGGING

(21) Aanvrage om octrooi: **9520021**

(22) Ingediend: **26.01.95**

(86) Oorspronkelijke internationale aanvrage: **PCT/US95/01170**

(87) Publicatienummer en -datum oorspronkelijke internationale aanvrage: **WO95/26881 12.10.95**

(51) Int.Cl.[6] **D06N3/04**, B32B5/32, C09D133/16, C09K3/18

(30) Voorrang: **19.12.94 US 358423**

(43) Ter inzage gelegd: **03.03.97 I.E. 97/03**

(71) Aanvrager(s): **W.L. GORE & ASSOCIATES, INC. te Newark, Delaware, Verenigde Staten van Amerika (US).**

(72) Uitvinder(s): **Wu Huey Shen te Newark, Delaware(US)**

(74) Gemachtigde: **Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.**

(54) **Weefsellaminaten.**

(57) Er worden laminaten van weefsels en microporeuze polymeersubstraten beschreven, die verbeterde oleofobe en hydrofobe eigenschappen bezitten. De verbeterde eigenschappen worden verkregen door het in contact brengen van het laminaat of een van de componenten daarvan met een waterige dispersie van polymeerdeeltjes van een organisch polymeer met eraan hangende gefluoriseerde alkylgroepen, waarbij de deeltjes zeer klein, in de orde van grootte van 0,01–0,1 micrometer, zijn. De kleine grootte bevordert de gelijkmatigheid van de bekleding als het laminaat of de componenten worden bekleed met de dispersie en vervolgens worden verhit om de deeltjes te laten samenvloeien.

NL A 9520021

Deze octrooiaanvrage werd ingediend als internationale octrooiaanvrage onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s) en tekening(en). De Nederlandse octrooiaanvrage wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvrage.

Weefsellaminaten

Deze uitvinding heeft betrekking op weefsellaminaten die beklede materialen bevatten, waarbij de bekleding wordt verkregen uit een waterige dispersie van submicron-deeltjes van een polymeer met fluoralkyl-zijketens.

Micro-emulsies zijn bekend uit de stand der techniek. Het zijn stabiele isotrope mengsels van olie, water en oppervlakte-actieve stoffen. Andere componenten, zoals zout of een co-oppervlakte-actieve stof (een alcohol, amine of een andere amfiele molecule), kunnen eveneens deel uitmaken van de micro-emulsie-formulering. De olie en het water verblijven in verschillende domeinen, die worden gescheiden door een grensvlaklaag die rijk is aan oppervlakte-actieve stof. Omdat de domeinen van olie of water klein zijn schijnen de micro-emulsies visueel doorzichtig of doorschijnend te zijn en zijn ze niet dubbelbrekend. In tegenstelling tot emulsies zijn micro-emulsies evenwichtsfasen en worden ze spontaan gevormd bij contact van de bestanddelen.

Micro-emulsies kunnen een verscheidenheid van microstructuren hebben, welke in hoofdzaak afhankelijk zijn van de samenstelling en de temperatuur. Het algemene structurele kenmerk is de aanwezigheid van een oppervlakte-actieve stof rijke laag die de olie-rijke en water-rijke domeinen scheidt. Er zijn drie structuren die het meest gebruikelijk zijn. Een is de zogenaamde water-in-olie micro-emulsie, waarbij water aanwezig is in bepaalde domeinen (druppeltjes) in een continu olie-rijk domein. Een tweede is de olie-in-water micro-emulsie, waarbij olie aanwezig is in bepaalde domeinen in een continu water-rijk domein. De derde is een bicontinue micro-emulsie, waarin monster-overspannende dooreengevlochten paden van zowel olie als water aanwezig zijn, die van elkaar worden gescheiden door een oppervlakte-actieve stof-rijke film (een spons-achtige structuur).

In tegenstelling tot polymerisatie in de massa of in oplossing worden bij toepassing van ofwel emulsie- ofwel micro-emulsie-polymerisatie van onverzadigde koolwaterstoffen, die als oliën worden beschouwd, hoge reactiesnelheden, grote omzettingen en hoge molecuulgewichten verkregen. In beide gevallen wordt aangenomen dat de hoge snelheden, grote omzettingen en hoge molecuulgewichten worden verkregen omdat de monomeermoleculen in een aantal monstergebieden of domeinen van de micro-emulsie zijn geconcentreerd, waardoor de onderlinge

reactie wordt vereenvoudigd. Micro-emulsie-polymerisatie heeft verscheidene voordelen ten opzichte van de traditionele emulsie-polymerisatie. Ten eerste zijn emulsies troebel en opaak, terwijl micro-emulsies gewoonlijk doorzichtig of doorschijnend zijn en dus in het bijzonder geschikt zijn voor fotochemische reacties. Ten tweede maakt de micro-emulsie-polymerisatie de bereiding van stabiele, monodisperse microlatices mogelijk, die deeltjes bevatten die kleiner zijn dan die welke worden geproduceerd met klassieke emulsie-polymerisatieprocessen. Tenslotte wordt de structurele verscheidenheid van micro-emulsies (druppeltjes en bicontinu) bepaald door de thermodynamica en kan een deel van de oorspronkelijke structuur mogelijkerwijs worden ingevangen door een snelle polymerisatie.

De modificatie van poreuze substraten door ze te bekleden met gefluorideerde polymeren is bekend uit de literatuur en dus kunnen poreuze substraten worden bekleed met olie- en water-afstotende polymeren, teneinde de hydrofobiciteit en oleofobiciteit daarvan te vergroten. Dergelijke processen vereisen in het algemeen echter dure en/of voor het milieu schadelijke gefluorideerde oplosmiddelen, zoals CFC's. Verder geeft de op water gebaseerde emulsie-polymerisatie van gefluorideerde monomeren gewoonlijk deeltjes met een grootte in het traject van 0,1-10 micron, waardoor het moeilijk is om gelijkmatige bekledingen te verkrijgen op substraten met een submicron-poriestructuur. Daarnaast resulteren dergelijke grote deeltjesgroottes in bekledingen die de poriën van de submicron-poriestructuren kunnen verstoppen, hetgeen bij veel toepassingen nadelig is.

Derhalve zou het gewenst zijn om nieuwe voorwerpen te verschaffen, die gebaseerd zijn op de toepassing van dergelijke beklede substraten.

Deze uitvinding heeft betrekking op weefsellaminaten die bekledingsmaterialen bevatten, waarbij de bekleding wordt verkregen uit de polymerisatie van een micro-emulsie teneinde submicron-polymeerdeeltjes te produceren.

In de uitvinding worden weefsels, zoals weefsels die bruikbaar zijn bij kleding of filters, in het geheel of voor een deel, op een microporeus polymeermateriaal gelamineerd, waarbij het laminaat een organisch polymeer bevat met zich herhalende, eraan hangende geperfluorideerde organische zijketens, dat wordt aangebracht uit een waterige dispersie waarin de polymeerdeeltjes een gemiddelde grootte tus-

sen 0,01 en 0,1 micrometer hebben.

Met "weefsel" bedoelt men een materiaal dat is gemaakt van vezels en dit omvat een geweven weefsel, een vezelvlies, breisels, vilt enz.

Met "microporeus" bedoelt men dat de morfologie van het microporeuze polymeermateriaal zodanig is, dat de microporiën zich van een kant van het materiaal naar de andere uitstrekken. Een voorbeeld is een membraan van poreus, geëxpandeerd polytetrafluoretheen, dat gedetailleerd wordt beschreven in het U.S. octrooischrift 3.953.566 van Gore en dat een microstructuur van knopen omvat, die onderling zijn verbonden door fibrillen.

De polymeerdeeltjes zijn bij toepassing van de waterige dispersie van door micro-emulsie-polymerisatie verkregen deeltjes zeer klein en kunnen dus gelijkmatig als bekleding op het oppervlak van de wanden van het porie-inwendige worden aangebracht, waarna ze bij toepassing van hitte smelten en onder de vorming van een dunne gelijkmatige bekleding op de wanden samenvloeien, waardoor de polymeren het laminaat maximale oleofobe en hydrofobe eigenschappen verlenen.

In een uitvoeringsvorm is het organische polymeer door het laminaat verdeeld of bevindt het zich daarin. Dit wordt het eenvoudigst bereikt door het laminaat onder te dompelen in de waterige oplossing van de polymeerdeeltjes, gevolgd door verhitten teneinde de polymeerdeeltjes te smelten.

In een andere uitvoeringsvorm bekleedt het organische polymeer het porie-inwendige van het microporeuze polymeermateriaal. Dit wordt eveneens het eenvoudigst bereikt door het polymeermateriaal onder te dompelen in de waterige dispersie, gevolgd door verhitten teneinde de deeltjes te smelten en ze rond het oppervlak van het porie-inwendige te laten stromen.

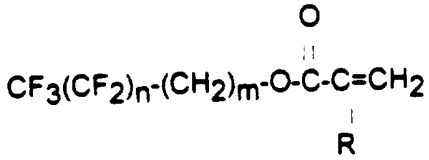
In nog een andere uitvoeringsvorm bevindt het organische polymeer zich in het weefsel. Ook dit wordt bereikt door onderdompelen of sproeien.

De bereiding van de waterige dispersie van polymeerdeeltjes hangt af van de zorgvuldige selektie van de bestanddelen van de monomere micro-emulsie waaruit de polymeren worden bereid. De monomere micro-emulsies volgens de uitvinding worden bereid door het mengen van water, onverzadigde organische monomeren met eraan hangende fluoralkylgroepen, fluor bevattende oppervlakte-actieve stoffen en eventueel co-oplosmiddelen of anorganische zouten. De toegepaste hoeveel-

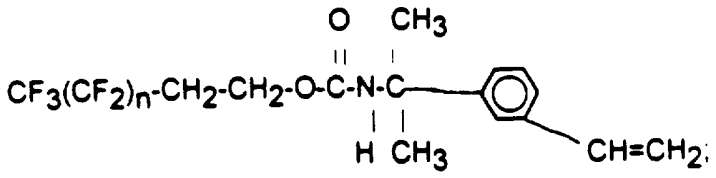
heden bedragen 1-40 gewichtsprocent, bij voorkeur 5-15, gefluorideerd monomeer; 1-40 gewichtsprocent, bij voorkeur 5-25, oppervlakte-actieve stof; met de rest water.

Er kunnen extra monomeren aanwezig zijn om copolymeren te maken, maar de monomeren met eraan hangende perfluoralkylgroepen moeten ten minste 30, bij voorkeur 50 en met de meeste voorkeur 70 gewichtsprocent van het totale monomeergehalte bedragen. Voorbeelden van extra monomeren omvatten onverzadigde organische koolwaterstoffen, zoals alkenen; en niet gefluorideerde acrylische of methacrylische monomeren. In sommige gevallen is het gewenst om een verknopingsmiddel toe te voegen. Er kan een brede reeks van verknopende monomeren aanwezig zijn, inclusief monomeren met functionele groepen en/of onverzadigde groepen, die via een additie- of condensatiereactie covalente bindingen kunnen vormen. Voorbeelden omvatten allylglycidylether, perfluoralkylmaleïnezuurester, N-methylolacrylamide, N-methylolmethacrylamide, glycidylacrylaat, glycidylmethacrylaat, aziridinylacrylaat, aziridinylmethacrylaat, diacetonacrylamide, diacetonmethacrylamide, gemethyloleerd diacetonacrylamide, gemethyloleerd diacetonmethacrylamide, ethyleendiacrylaat, ethyleendimethacrylaat, hydroxyalkylacrylaat en hydroxyalkylmethacrylaat.

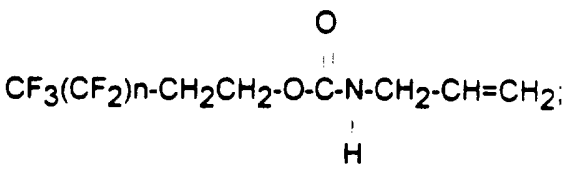
Representatieve organische monomeren met eraan hangende perfluoralkylgroepen omvatten fluoralkylacrylaten en fluoralkylmethacrylaten met eindstandige perfluoralkylgroepen met de formule:



waarin n een getal is van 1-21, m een getal is van 1-10 en R H of CH_3 is; fluoralkylarylurethanen, bijvoorbeeld



fluoralkylallylurethanen, bijvoorbeeld



$$CF_3(CF_2)n\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}N(H)\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2;$$

fluoralkylmaleïnezuuresters, bijvoorbeeld



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

fluoralkylurethaanacrylaten;
fluoralkylacrylamiden; fluoralkylsulfonamideacrylaten en dergelijke.

Het zal duidelijk zijn dat het met de eindstandige geperfluorideerde alkylgroep $CF_3(CF_2)_n$ moeilijk is om een verbinding te bereiden waarbij n een enkel getal is en dat de eindgroep gewoonlijk een mengsel is van groepen met verschillende ketenlengtes, waarbij n een mengsel is van in hoofdzaak 5, 7, 9 en 12.

De toegepaste gefluorideerde oppervlakte-actieve stoffen hebben de algemene formule

$$R_fRYX,$$

waarbij R_f een perfluoralkylgroep of een perfluoralkylethergroep met een koolstofgetal van 1 tot 15 en bij voorkeur van 6 tot 9 is en R bijvoorbeeld een alkyleengroep of een alkyleenthioetherbinding ($-CH_2-S-CH_2-$) met een koolstofgetal van 0 tot 4 is. Bij gefluorideerde anionogene oppervlakte-actieve stoffen is Y bijvoorbeeld een carboxylaatgroep (COO-), een sulfongroep (SO_3-) of een sulfaatgroep (SO_4-) en is X een alkalimetaalion of een ammoniumion. Bij gefluorideerde niet-ionogene oppervlakte-actieve stoffen is Y bijvoorbeeld een oxyethyleenbinding $(OCH_2CH_2)_m$, waarbij m een geheel getal van 1 tot 15 en bij voorkeur van 3 tot 9 is, en is X een hydroxylgroep. Bij gefluorideerde kationogene oppervlakte-actieve stoffen is YX bijvoorbeeld een quaternair ammoniumzout.

Voor het polymeriseren van de hierboven beschreven micro-emulsie wordt de temperatuur van de monomere micro-emulsie ingesteld tussen 5 en 100°C, bij voorkeur 5-80°C, en wordt een vrije radikalen producerende polymerisatie-initiator toegevoegd. Initiatoren die de voorkeur hebben omvatten persulfaten, azo-initiatoren, bijvoorbeeld 2,2-azobis(2-amidopropaan)dihydrochloride; peroxiden of foto-initiatoren, zoals ultraviolet-initiatoren en gammastraal-initiatoren. De hoeveel-

heden van de initiatoren die aanwezig zijn kunnen variëren van 0,01 tot 10 gewichtsprocent, gebaseerd op het monomeergehalte. Co-oplosmiddelen zoals een alcohol, aminen of andere amfofiele moleculen of een zout kunnen desgewenst worden toegepast teneinde de vorming van de micro-emulsie te vereenvoudigen.

Het toevoegen van de initiator zorgt ervoor dat de polymerisatie van het monomeer begint en de reactie verloopt. De resulterende latex van polymeerdeeltjes heeft een gemiddelde deeltjesgrootte tussen 0,01 en 0,1, bij voorkeur 0,01 en 0,05 en met de meeste voorkeur kleiner dan 0,04 of 0,03 micrometer en een gemiddeld molecuulgewicht van het polymeer van meer dan 10.000, bij voorkeur meer dan 50.000. De ongewoon kleine deeltjesgrootte verschaft een polymeersysteem met een aantal voordelen ten opzichte van systemen met grotere deeltjes. Het systeem is een colloïdale dispersie en is gewoonlijk helder in plaats van troebel. De kleine deeltjesgrootte is behulpzaam bij het produceren van bekledingen met een gelijkmatige dikte en houdt een goede permeabiliteit voor gas van de microporeuze polymeermateriaal-substraten in stand. De sterk gefluorideerde aard van de eraan hangende groepen in de zijketens van het polymeer is behulpzaam bij het vergroten van de hydrofobiciteit en oleofobiciteit van de substraten waarop het polymeer wordt aangebracht.

Het aldus geproduceerde polymeer kan eenvoudig worden aangebracht op het weefsellaminaat, of op het weefsel of op het microporeuze polymeermateriaal vóór lamineren. Het aanbrengen kan eenvoudig direkt uit een waterige colloïdale dispersie, door walsbekleden, door bekleden met een mayer-staaf, door onderdompelen, door verven, door sproeien of door toepassing van een strijkmes worden uitgevoerd. Geschikte microporeuze substraten omvatten microporeuze polymeermembranen van elke vorm, inclusief vellen, zoals poreuze alkenen, b.v. polyetheen of polypropeen, polyurethaan en poreus PTFE.

Daarnaast is het mogelijk de monomere micro-emulsie op de substraten aan te brengen en de micro-emulsie vervolgens door middel van foto-initiatie te polymeriseren.

Zodra de bekleding is aangebracht kan enig resterend water, oppervlakte-actieve stof of initiator op gebruikelijke wijze, zoals door middel van verhitten, stoomstrippen, vacuumverdampen of dergelijke, worden verwijderd.

De polymeerdeeltjes verlenen hun eigenschappen aan het beklede

substraat en kunnen worden gebruikt voor het tot stand brengen van de gewenste eigenschappen in de substraten. Bijvoorbeeld kan oleofobiciteit en hydrofobiciteit worden verschaft door het opnemen van polymeerdeeltjes van fluoralkylacrylaten of -methacrylaten teneinde een bekleding te vormen. Polymeerdeeltjes van alkylacrylaten of -methacrylaten verlenen hydrofobiciteit. Polymeerdeeltjes van acrylonitrillen, vinylacetaten en andere gefunctionaliseerde acrylaten en methacrylaten kunnen, afhankelijk van de toegepaste functionele groepen, ofwel hydrofiliciteit en oleofiliciteit ofwel het tegengestelde (hydrofobiciteit en oleofobiciteit) verschaffen.

Door toepassing van polymeerdeeltjesbekledingen die zijn bereid uit de polymerisatie van micro-emulsies van monomeren hebben de deeltjes een zeer hoog molecuulgewicht (hoger dan 1 x 10^5). Dit resulteert in bekledingen met een goede duurzaamheid, daar het hoge molecuulgewicht de polymeren minder gevoelig maakt voor oplossende organische oplosmiddelen. De kleine deeltjesgrootte is tevens behulpzaam bij de vorming van gelijkmatige bekledingen op het porie-inwendige.

Daarnaast is de bekledingsdispersie een op water gebaseerde dispersie en dus, daar deze oplosmiddel-vrij is, aanvaardbaar voor het milieu.

Als het polymeer wordt aangebracht op het microporeuze polymeersubstraat, is het polymeer gewoonlijk als een bekleding op de inwendige structuur van het substraat dat de poriën vormt aanwezig. Daar het organische polymeer oleofobe en hydrofobe eigenschappen verleent wordt het microporeuze polymeersubstraat bij voorkeur van een hydrofoob polymeer gemaakt. Een microporeus polytetrafluoretheen-polymeersubstraat dat bijzondere voorkeur heeft wordt gemaakt door strekken van een band of foelie van polytetrafluoretheen, zoals wordt beschreven in Gore, U.S. octrooischrift 3.953.566. Bij deze werkwijze omvat de structuur een onderling verbonden netwerk van knopen en fibrillen die de knopen onderling verbinden, waarbij de knopen en fibrillen de inwendige structuur omvat die de poriën begrenst. Het polymeer bekleedt de knopen en fibrillen.

Het weefsel kan elk materiaal zijn dat uit vezels bestaat, zoals geweven materiaal, niet geweven materialen, gebreid materiaal, linnen, vilt, vliesmateriaal of dergelijke. De weefsels bevatten gewoonlijk gleuven of poriën, d.w.z. doorgangen door het weefsel, en de bekleding kan op dezelfde wijze als hierboven is beschreven aan de wand van de

gleuven of de poriewanden zijn gehecht.

Lamineren van weefsel op microporeus polymeermateriaal kan tot stand worden gebracht door het weefsel onder toepassing van hitte en/of druk op het microporeuze substraat aan te brengen. Gewoonlijk wordt de laminatie tot stand gebracht door toepassing van een hechtmiddel. Als het weefsel en het beklede substraat voor waterdamp permeabel zijn, moet het gebruikte hechtmiddel ofwel voor waterdamp permeabel zijn ofwel in een discontinu patroon worden aangebracht, zodat het laminaat zijn waterdamp permeabiliteitseigenschappen kan behouden. Gebruikelijke, voor waterdamp permeabele hechtmiddelen omvatten polyurethanen die een overmaat aan oxy(ethyleen)-eenheden in het zachte segment bevatten. Dergelijke polyurethaan-hechtmiddelen worden vaak gebruikt met een geëxpandeerd microporeus polytetrafluoretheen-substraat, dat een voor waterdamp permeabel, tegen vloeibaar water bestendig membraan is.

De laminaten zijn flexibel en kunnen worden gebruikt voor het maken van voor waterdamp permeabele kleding met goede hydrofobe en oleofobe eigenschappen, zoals jassen, overhemden, broeken, hoeden, handschoenen, schoenen, sokken en dergelijke. Bij deze toepassingen kan het laminaat een voering, schil, buitenste laag, binnenste laag of tussenlaag of dergelijke vormen. De laminaten zijn ook bruikbaar bij medische toepassingen, zoals in chirurgische schorten als een virusbarriere-bescherming, en andere beschermende producten, inclusief lakens, kussens, gordijnen en dergelijke.

De laminaten zijn ook bruikbaar als filtratiemedia, zoals luchtfilters en dergelijke. Ze zijn bruikbaar in verdampers en conditioneerders. De resulterende beklede microporeuze polymeersubstraten kunnen worden gebruikt voor het verschaffen van voor gas permeabele voorwerpen met verbeterde hydrofobe en oleofobe eigenschappen. Hierdoor zijn ze bruikbaar als gasfilters, ontluchtingsfilters en als isolatie voor elektrische bedrading.

Testwerkwijzen

Bepaling van de deeltjesgrootte

Quasi-elastische lichtverstrooiing werd toegepast om de deeltjesgrootte te bepalen. Micro-emulsie-monsters, verkregen zoals in de voorbeelden wordt beschreven, werden met water op 100 keer het oor-

spronkelijke volume verdund, teneinde interacties tussen de deeltjes te elimineren. Accumulatieve functies van de quasi-elastische lichtverstrooiing werden bij 25°C onder een verstrooiingshoek van 90° met een Brookhaven Model 9000AT goniometer en correlator gemeten. De correlatiefuncties werden in overeenstemming gebracht met een tweede orde accumulatie-expressie teneinde de schijnbare diffusie-coëfficiënt te bepalen, waarvan werd aangenomen dat deze via de Stokes-Einsteinrelatie in verband stond met de vermelde deeltjesgrootte. Er werd aangenomen dat de viscositeit van het oplosmiddel die van water was.

Molecuulgewicht

Het molecuulgewicht werd bepaald na precipitatie en wassen van het polymeer met aceton. Het gewassen polymeer werd bij 50°C in Fluorinert® FL-75 opgelost. Het molecuulgewicht en de polymeerconcentratie werden bij kamertemperatuur met behulp van een Viscotek Model 600 RALLS en een differentiële refractometer, die bij een golflengte van 0,67 micrometer werkt, bepaald. Het Viscotek Model 600 RALLS-instrument registreert de lichtverstrooiingsintensiteit bij een verstrooiingshoek van 90° en deze waarde staat, onder toepassing van de principes van de klassieke lichtverstrooiing, in verband met het molecuulgewicht van het polymeer.

Permeabiliteit voor lucht - Gurley-getalstest

Gurley-getallen werden als volgt verkregen:

De verblijftijd van monsters in een stroom lucht werd gemeten met een Gurley-densometer (ASTM D726-58), vervaardigd door W. & L.E. Gurley & Sons. De resultaten worden vermeld in termen van Gurley-getal, hetgeen de tijd in seconden is die 100 kubieke centimeter lucht nodig heeft om door 6,54 cm^2 van een testmonster bij een drukval van 12,4 cm water te passeren.

Olie-afstotingstest

Bij deze test werd de beoordeling van olie uitgevoerd volgens AATCC testwerkwijze 118-1983. Hoe hoger het getal, des te beter de olie-afstotendheid.

Bellenpunt

Het bellenpunt werd gemeten volgens de werkwijzen van ASTM F316-

86. Isopropylalcohol werd gebruikt als de bevochtigingsvloeistof om de poriën van het testmonster te vullen.

Het bellenpunt is de luchtdruk die vereist wordt om de isopropylalcohol uit de grootste poriën van het testmonster te verdrijven en de eerste continue stroom van bellen, detecteerbaar door hun opstijgen door een laag van isopropylalcohol die het poreuze medium bedekt, te creëren.

Porositeit

De porositeit wordt bepaald door de dichtheid van de massa te delen door de theoretische dichtheid van een vast, niet poreus materiaal waarvan het poreuze materiaal is gemaakt.

Synthetische transpiratietest - verdampingswerkwijze

Het doel van deze test is het simuleren van het effect van de menselijke transpiratie op de watervastheid van materialen. Bij deze test wordt een specifieke hoeveelheid synthetische transpiratie door het testmonster, dat is aangebracht in een bevestiging, verdampt. Vervolgens worden de monster gespoeld en gedroogd voordat ze worden onderzocht op lekkage. Waterdruk wordt uitgeoefend op het monster bij een lage druk van één psi. Als doorbraak van water optreedt wordt dit als een lek beoordeeld en behoudt het materiaal niet zijn watervastheid na blootstelling aan synthetische transpiratie. Als anderzijds geen doorbraak van water optreedt lekt het monster niet, hetgeen aangeeft dat de watervastheid behouden bleef.

Vocht-damp-transmissie-snelheid-test (MVTR)

Bij deze werkwijze werd ongeveer 70 ml van een oplossing, die bestaat uit 35 gewichtsdelen kaliumacetaat en 15 gewichtsdelen gedestilleerd water, in een polypropeen-kop met een inhoud van 133 ml, met een binnendiameter van 6,5 cm aan de voet, gebracht. Een membraan van geëxpandeerd polytetrafluoretheen (PTFE), met een minimale MVTR van ongeveer 60.000 $g/m^2/24$ uur, zoals bepaald volgens de werkwijze die is beschreven in het U.S. octrooischrift 4.862.730, onder toepassing van kaliumacetaat en verkrijgbaar bij W.L. Gore & Associates, Inc., in Newark, Delaware, werd vastgesmolten aan de rand van de kop, teneinde een strakke, lekvaste microporeuze barriere te vormen die de oplossing bevat.

Een op overeenkomstige wijze geëxpandeerd PTFE-membraan werd bevestigd op het oppervlak van een waterbad. Het waterbad-samenstel werd geregeld op 23°C plus of min 0,2°C, onder toepassing van een kamer waarvan de temperatuur wordt geregeld en een bad met watercirculatie.

Het te testen monster werd vóór het uitvoeren van de testwerkwijze bij een temperatuur van 23°C en een relatieve luchtvochtigheid van 50% geconditioneerd. De monsters werden zodanig geplaatst, dat het te testen microporeuze polymeermembraan in contact stond met het geëxpandeerde polytetrafluorethyleen-membraan, dat was aangebracht op het oppervlak van het waterbad en dat vóór het introduceren van het kop-samenstel ten minste 15 minuten was geëquilibreerd.

Het kop-samenstel werd op de dichtstbijzijnde 1/1000 g gewogen en werd omgekeerd op het midden van het testmonster geplaatst.

Het watertransport werd verzorgd door de drijvende kracht tussen het water in het waterbad en de verzadigde zoutoplossing, waardoor aan de hand van diffusie een waterflux in die richting werd verschaft. Het monster werd 15 minuten getest en vervolgens werd het kop-samenstel verwijderd en opnieuw gewogen. De MVTR wordt berekend uit de gewichtstoename van het kop-samenstel en uitgedrukt in gram water per vierkante meter monsteroppervlak per 24 uur.

Suter-test

Materiaalmonsters werden op watervastheid getest door toepassing van een gemodificeerde Suter-testwerkwijze, welke een uitdaging met water met een lage ingangsdruk is. De test bestaat in hoofdzaak uit het toevoeren van water aan een kant van een teststuk en het observeren van de andere kant van het teststuk op aanwijzingen dat water daardoor penetreert.

Het te testen monster wordt vastgeklemd en afgesloten tussen rubberen pakkingen in een bevestiging die het teststuk onder een hoek houdt ten opzichte van de horizon. Het buitenvlak van het teststuk wijst naar boven en is open naar de atmosfeer en staat onder nauwe observatie. De lucht wordt verwijderd uit het inwendige van de bevestiging en op het binnenvlak van het teststuk wordt druk uitgeoefend, over een gebied met een diameter van 7,62 cm (3,0 inches), waar water mee in contact wordt gebracht. De waterdruk op het teststuk werd met een pomp die is verbonden met een waterreservoir verhoogd tot 2 psi

voor monster L6 (zie voorbeelden) en tot 1 psi voor monster L1 tot en met L5, zoals weergegeven door een geschikte meter en geregeld met een doorvoerklep.

Het buitenvlak van het teststuk wordt nauwkeurig geobserveerd op het verschijnen van enig water dat door het materiaal wordt gedreven. Water dat op het oppervlak wordt waargenomen wordt geïnterpreteerd als een lek. Een monster krijgt een voldoende als, na 3 minuten, geen water op het oppervlak wordt waargenomen.

Elleboog-leun-test

Een kussentje wordt verzadigd met een synthetische bloedoplossing, waarbij de oppervlaktespanning wordt ingesteld op 40 dynes/cm. De testmonsters worden op het kussentje geplaatst en de druk van een elleboog wordt uitgeoefend om de druk bij de elleboog van een kledingstuk te simuleren. Als geen penetratie wordt waargenomen is het monster geslaagd voor de test.

Virale penetratie test ES22-1992

Voor deze test werd ASTM ES22-1992 gevolgd. Met deze test wordt het vermogen van een materiaal bepaald om de penetratie van een microorganisme onder constant contact te weerstaan. Deze testwerkwijze is specifiek ontworpen voor het modelleren van de virale penetratie van hepatitis B, hepatitis C en menselijke immunodeficiëntie-virussen. Daar deze organismen moeilijk te gebruiken zijn, wordt bij de test gebruik gemaakt van een bacteriofaag, Phi-X174. Phi-X174 is een van de kleinste bekende virussen met een diameter van 0,027 micron en komt qua grootte en vorm overeen met het hepatitis C-virus, de kleinste in bloed aanwezige pathogeen (figuur 2). Het testmonster wordt bevestigd op een cel die de microbiële uitdaging en een zichtvenster scheidt. Het tijd en druk protocol specificeert atmosferische druk gedurende 5 minuten, 2,0 psi gedurende 1 minuut en atmosferische druk gedurende 54 minuten. De test wordt beëindigd als zichtbare vloeistofpenetratie optreedt vóór of bij 60 minuten. Er wordt, zelfs bij afwezigheid van zichtbare vloeistofpenetratie, een zeer gevoelige microbiële test uitgevoerd om het al dan niet slagen te bepalen. Weefsels die slagen voor deze test worden als uitermate beschermend tegen vloeistof- en microbiële penetratie beschouwd.

Voorbeelden

I. Dispersie A

A. In een stalen reactor van 4 liter werden 2500 g gedeïoniseerd water en 320 g ammoniumperfluoroctanoaat (Fluorad FC-143, geproduceerd door 3M) gebracht. De reactor werd 15 minuten met argongas (3 psig) gespoeld. De reactor werd afgesloten. Het mengsel in de reactor werd onder roeren met een snelheid van 600 opm op 80°C verwarmd.

B. Daarna werden 200 gram van een fluoracrylaat met eraan hangende fluoralkylgroepen (Zonyl TA-N, geproduceerd door duPont) $CH_2=CHCOOCH_2CH_2R_f$, waarbij R_f geperfluorideerd C4 tot C16 is, 4 gram allylglycidylether (AGE) + 4 gram tert-butylacrylaat (TBA) bij 50°C voorgemengd en vervolgens in de reactor gebracht. Daarna werd 2 gram V-50 (geproduceerd door Wako) (waarvan wordt aangenomen dat het 2,2-azobis(2-amidopropaan)dihydrochloride is) initiator met vrije radikalen, dat eerst is opgelost in 100 g H_2O, in de reactor gebracht teneinde de micro-emulsie-polymerisatie te initiëren. Men liet de reactie een uur bij 80°C verlopen.

C. Stap (B) werd herhaald, behalve dat 180 g TA-N, 3,6 g AGE, 3,6 g TBA en 1,87 g V-50 werden gebruikt.

D. Stap (B) werd herhaald, behalve dat 160 g TA-N, 3,2 g AGE, 3,2 g TBA en 1,6 g V-50 werden gebruikt.

E. Stap (B) werd herhaald, behalve dat 140 g TA-N, 2,8 g AGE, 2,8 g TBA en 1,4 g V-50 werden gebruikt.

Het uiteindelijke mengsel werd afgekoeld op kamertemperatuur en met gedestilleerd water tot een totaal van 10.000 g heldere dispersie verdund. De gemiddelde deeltjesgrootte werd bepaald door middel van de lichtverstrooiingstechniek en bedroeg ongeveer 0,034 micrometer. Er werd bepaald dat het molecuulgewicht van het geproduceerde polymeer groter was dan 1 miljoen.

II. Dispersie B

De experimentele werkwijze was dezelfde als die voor dispersie A hiervoor, behalve dat een fluormethacrylaat met eraan hangende fluoralkyl-zijketens (Zonyl TM, geproduceerd door duPont)

$$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2R_f$$

werd gebruikt om het fluoracrylaat, Zonyl TA-N, te vervangen. De gemiddelde deeltjesgrootte en het molecuulgewicht komen overeen met het product van dispersie A.

III. Bekleden van membraan-substraten

Geëxpandeerde PTFE-membranen, verkregen van W.L. Gore & Associates, Inc., werden door onderdompelen met de formulering van dispersie A en de formulering van dispersie B bekleed en vervolgens bij 220°C in een oven gedroogd om water en ammoniumperfluoroctanoaat te verwijderen, waarna men het polymeer liet vloeien en een fijne bekleding op de fibrillen en knopen van de geëxpandeerde PTFE-microstructuur liet vormen. Er werden twee soorten membranen bekleed: Een, membraan A, is een membraan met een gewicht van 17 gram/m^2, een bellenpunt van 20-25 psi, een porositeit van ongeveer 80% en een dikte van ongeveer 50 micrometer. De andere, membraan B, is een membraan met een gewicht van 23 gram/m^2, een bellenpunt van 20-25 psi, een porositeit van ongeveer 80% en een dikte van ongeveer 65 micrometer.

IV. Testen van de beklede membranen

De beklede membranen werden met de volgende resultaten op olieafstotendheid en permeabiliteit voor lucht getest:

Membranen	Olie-beoordeling	Permeabiliteit voor lucht (Gurley)
(a) membraan A, niet bekleed	1	8 seconden
(b) membraan B, niet bekleed	1	9 seconden
(c) membraan A, bekleed met dispersie A	8	10 seconden
(d) membraan A, bekleed met dispersie B	7	10 seconden
(e) membraan B, bekleed met dispersie A	8	11 seconden

IV. Bereiding van laminaten

De bovenstaande beklede membranen werden met behulp van een polyurethaan-hechtmiddel in een stip-patroon op respectievelijk nylon-taslite-weefsel, Nomex-pajama-check-weefsel en US 101-polyester-weefsel gelamineerd. De laminaten worden als volgt geïdentificeerd:

Laminaten

L1 = membraan (a) + nylon-taslite	2 lagen
L2 = membraan (b) + Nomex-pajama-check	2 lagen
L3 = membraan (c) + nylon-taslite	2 lagen
L4 = membraan (d) + nylon-taslite	2 lagen
L5 = membraan (e) + Nomex-pajama-check	2 lagen
L6 = polyester (US101) + membraan (e) + polyester-tricotbreisel	3 lagen

US 101 is een 100% polyester-weefsel, waarbij het oppervlak een linnenbinding van 2,2 oz/m^2 is. Het tricot-breisel was 1,8 oz/m^2. De materialen werden in een gravure-patroon gehecht.

V. Testen van de laminaten

a) De laminaten werden met de volgende resultaten aan een synthetische transpiratie-verdampingstest onderworpen:

Laminaat L1: faalt, lekt water

L2: faalt, lekt water

L3: voldoet, watervast

L4: voldoet, watervast

L5: voldoet, watervast

L6: voldoet, watervast

b) De vocht-damp-transmissiesnelheid (MVTR). De aanvankelijke MVTR's bedroegen voor alle laminaten L1-L6 ten minste ongeveer 14.000 $g/m^2/24$ uur.

c) Na 20 standaard thuiswascycli met L3, L4 en L5 was de mate van olieafstotendheid aan de membraankant hetzelfde als bij ongewassen monsters.

d) Testresultaten na was/droog/autoclaaf-volgorde (WDA)

Deze was/droog/autoclaaf-volgorde (WDA) wordt als volgt uitgevoerd:

Wascyclus

Bij deze cyclus werden de weergegeven stappen na elkaar uitgevoerd.

Stap	Tijd (min)	Chemicalie	Werkwijze A	Werkwijze B
Spoelen	2			
Spoelen	2			
Pauze	8	wasmiddel toegevoegd	77°C	71°C
Wassen	8		82°C	71°C
Bleken	8	bleekmiddel toegevoegd alleen bij werkwijze B		ja
Spoelen	2			
Spoelen	2			
Spoelen	2			
Spoelen	2			
Zuur	5	zuur toegevoegd		

Droogcyclus

30 minuten bij 88°C, daarna 5 minuten afkoelen.

Autoclaaf-cyclus

De gebruikte autoclaaf is gemaakt door Amsco, model nr. 2013. De laminaten werden in de autoclaaf geplaatst en 4 minuten bij 132°C gesteriliseerd en 15 minuten gedroogd.

Laminaat L6 werd aan een aantal WDA-cycli (een cyclus is de hierboven weergegeven volgorde) onderworpen en na een aantal cycli aan de hand van verschillende tests getest. De resultaten worden hierna getoond, waarbij V voldoet betekent.

Duurzaamheid van laminaat L6

Gevolgde werkwijze	Aantal WDA-cycli	MVTR	Suter	Elleboog leunen	Krimp	Alcohol sproeien	ES22 Voldoet	ES22 Opnieuw getest
Werkwijze A	0	14.188	V	V			3	
	0	14.333	V	V			3	
	10	12.203	V	V			3	
	10	12.255	V	V	6,7	V		
	20	11.820	V	V	7,1			
	20	12.146	V	V	7,5	V		
	30	11.410	V	V	7,75	V		
	30	11.150	V	V	8,25	V		
	40	11.693	V	V	8,6	V		
	40	11.549	V	V	9,35	V		
	50	10.774	V	V	9,1	V		
	50	11.236	V	V	9,6	V		
	60	10.850	V	V	9,6	V		
	60	10.421	V	V	9,6	V		
	70	10.779	V	V	10	V		
	70	10.803	V	V	10	V		
	80	9802	V	V	10	V		
	80	10.478	V	V	10,1	V		
	90	9038	V	V	10	V		
	90	9345	V	V	10,3	V		
	100	7812	V	V	10	V	2(<1)	1(6)
	100	9420	V	V	10	V	3(<1)	
Werkwijze B	0	14.333	V	V			3	
	0	14.188	V	V			3	
	10	11.758	V	V	6,25	V		
	10	11.688	V	V	6	V		
	20	11.161	V	V	7	V		
	20	11.636	V	V	7	V		
	30	11.491	V	V	7,6	V		
	30	11.184	V	V	7,5	V		
	40	10.953	V	V	8	V		
	40	10.947	V	V	8	V		
	50	10.710	V	V	8,2	V		
	50	10.716	V	V	8	V		
	60	10.884	V	V	8,2	V		
	60	10.889	V	V	8,2	V		
	70	10.503	V	V	9	V		
	70	10.792	V	V	9	V		
	80	10.215	V	V	9	V		
	80	9293	V	V	9	V		
	90	10.768	V	V	8,2	V		
	90	10.840	V	V	9,5	V		
	100	10.388	V	V	9,5	V	3(<1)	
	100	10.426	V	V	9,5	V	3(<1)	

9520021

Zoals uit het bovenstaande blijkt veroorzaakte de hydrostatische uitdaging (Suter-test) geen lekken tot en met 100 WDA-cycli. Er was geen zichtbaar doorschemeren van synthetisch bloed (elleboog-leun-test) tot en met 100 WDA-cycli. Van de monsters die zijn getest aan de hand van de virale uitdagingswerkwijze voldeden alle op één na, die opnieuw moet worden getest (met 6 plaque vormende eenheden).

Als de monsters werden besproeid met isopropylalcohol werden ze tot en met 100 cycli niet zuiverder. Bij 100 WDA-cycli trad bij laminaat L6 nog geen laagscheiding op. De WDA-cycli werden nog eens 100 cycli voortgezet en laminaat L6 begon nog steeds niet te scheiden.

Conclusies

1. Laminaat, omvattende:

(a) een weefsel, gehecht aan

(b) een microporeus polymeersubstraat, waarbij het laminaat een organisch polymeer met zich herhalende, eraan hangende gefluorideerde organische zijketens bevat, dat wordt aangebracht uit een waterige dispersie, waarbij de polymeerdeeltjes in de dispersie een gemiddelde deeltjesgrootte tussen 0,01 en 0,1 micrometer hebben.

2. Laminaat volgens conclusie 1, waarbij het organische polymeer in het microporeuze polymeersubstraat aanwezig is.

3. Laminaat volgens conclusie 1, waarbij het organische polymeer in het weefsel aanwezig is.

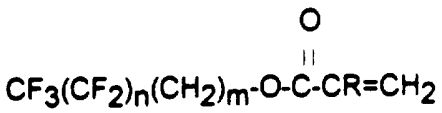
4. Laminaat volgens conclusie 1, waarbij het organische polymeer in zowel het substraat als het weefsel aanwezig is.

5. Laminaat volgens conclusie 1, waarbij de gemiddelde deeltjesgrootte van de polymeerdeeltjes van de waterige dispersie tussen 0,01 en 0,05 micrometer ligt.

6. Laminaat volgens een der conclusies 1 tot en met 5, waarbij het organische polymeer een polymeer omvat dat wordt gekozen uit de klasse die bestaat uit polymeren die zijn afgeleid van fluoralkylacrylaten, fluoralkylmethacrylaten, fluoralkylarylurethanen, fluoralkylallylurethanen, fluoralkylmaleïnezuuresters, fluoralkylurethaanacrylaten, fluoralkylacrylamiden en fluoralkylsulfonamideacrylaten.

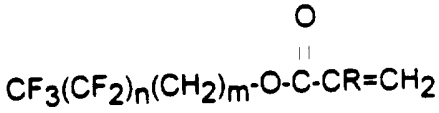
7. Laminaat volgens een der conclusies 1 tot en met 5, waarbij het organische polymeer met zich herhalende, eraan hangende gefluorideerde organische zijketens wordt verknoopt.

8. Laminaat volgens een der conclusies 1 tot en met 5, waarbij het organische polymeer een polymeer omvat dat zich herhalende eenheden bevat die zijn afgeleid van



waarin R waterstof of methyl is, n een geheel getal is van 1 tot 21 en m een geheel getal is van 1 tot 10.

9. Laminaat volgens conclusie 8, waarbij de enige zich herhalende eenheden van het organische polymeer zijn afgeleid van



waarin R waterstof of methyl is, n een geheel getal is van 1 tot 21 en m een geheel getal is van 1 tot 10.

10. Laminaat dat een weefsel omvat, dat aan een microporeuze foelie van polytetrafluoretheen is gehecht, waarbij de microporeuze structuur wordt gevormd door knopen die onderling verbonden zijn door fibrillen, waarbij het laminaat een organisch polymeer met zich herhalende, eraan hangende gefluorideerde organische zijketens bevat, dat wordt aangebracht uit een waterige dispersie, waarbij de polymeerdeeltjes in de dispersie een gemiddelde deeltjesgrootte tussen 0,01 en 0,1 micrometer hebben.

11. Laminaat volgens conclusie 10, waarbij het organische polymeer in de microporeuze foelie aanwezig is.

12. Laminaat volgens conclusie 10, waarbij het organische polymeer in het weefsel aanwezig is.

13. Laminaat volgens conclusie 10, waarbij het organische polymeer in zowel de foelie als het weefsel aanwezig is.

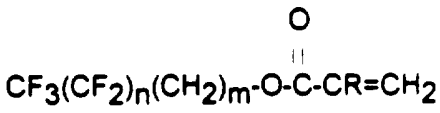
14. Laminaat volgens conclusie 10, waarbij de gemiddelde deeltjesgrootte van de polymeerdeeltjes van de waterige dispersie tussen 0,01 en 0,05 micrometer ligt.

15. Laminaat volgens een der conclusies 10 tot en met 14, waarbij het organische polymeer een polymeer omvat dat wordt gekozen uit de

klasse die bestaat uit polymeren die zijn afgeleid van fluoralkylacrylaten, fluoralkylmethacrylaten, fluoralkylarylurethanen, fluoralkylallylurethanen, fluoralkylmaleïnezuuresters, fluoralkylurethaanacrylaten, fluoralkylacrylamiden en fluoralkylsulfonamideacrylaten.

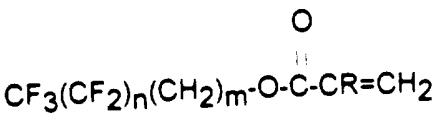
16. Laminaat volgens een der conclusies 10 tot en met 14, waarbij het organische polymeer met zich herhalende, eraan hangende gefluorideerde organische zijketens wordt verknoopt.

17. Laminaat volgens een der conclusies 10 tot en met 14, waarbij het organische polymeer een polymeer omvat dat zich herhalende eenheden bevat die zijn afgeleid van



waarin R waterstof of methyl is, n een geheel getal is van 1 tot 21 en m een geheel getal is van 1 tot 10.

18. Laminaat volgens conclusie 17, waarbij de enige zich herhalende eenheden van het organische polymeer zijn afgeleid van



waarin R waterstof of methyl is, n een geheel getal is van 1 tot 21 en m een geheel getal is van 1 tot 10.