



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 238 124** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **A 62 D 5/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002118687/15, 12.12.2000

(24) Дата начала действия патента:
12.12.2000ii.1-53

(30) Приоритет: 13.12.1999 US 09/460,168

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2004

(45) Дата публикации: 20.10.2004

(56) Ссылки: US 5391426 A1, 21.02.1995. RU 2120384 C1, 20.10.1998. RU 95115479 A1, 27.08.1997. US 5740551 A1, 21.04.1998. US 4943475 A1, 24.07.1990. EP 0465817 A1, 15.01.1992.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 15.07.2002

(86) Заявка РСТ:
US 00/33519 (12.12.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 01/41877 (14.06.2001)

(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. Н.Н. Высоцкой

(71) Заявитель:

ГОР ЭНТЕРПРАЙЗ ХОЛДИНГС, ИНК. (US)

(72) Изобретатель: МЕЙПЛЗ Аллен Б. (US)

(73) Патентообладатель:

ГОР ЭНТЕРПРАЙЗ ХОЛДИНГС, ИНК. (US)

(74) Патентный поверенный:

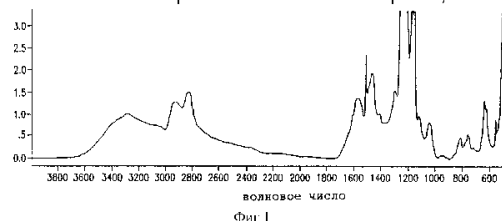
Высоцкая Нина Николаевна

(54) ХИМИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

(57)

Изобретение относится к химическим защитным покрытиям. Защитное покрытие включает избирательно проницаемый слой, содержит полиаминополимер, где, по меньшей мере, 10% аминогрупп полиаминополимера являются группами амин-кислота, где кислотные составляющие указанных групп амин-кислота имеют pK_a менее 6,4, имеет скорость прохождения паров воды, по меньшей мере, 2000 г/(м²·сутки), проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида 0,02 см/с или менее при относительной влажности 80% и может

являться основой для создания защитной спецодежды и аксессуаров. Изобретение позволяет пропускать большое количество воды и способно существенно ограничивать прохождение вредных или опасных химических веществ. 8 с. и 45 з.п. ф-лы, 19 ил.



Фиг.1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 238 124** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **A 62 D 5/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002118687/15, 12.12.2000

(24) Effective date for property rights:
12.12.2000с1 . 1-53

(30) Priority: 13.12.1999 US 09/460,168

(43) Application published: 27.03.2004

(45) Date of publication: 20.10.2004

(85) Commencement of national phase: 15.07.2002

(86) PCT application:
US 00/33519 (12.12.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/41877 (14.06.2001)

(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, ООО
"Sojuzpatent", pat.pov. N.N. Vysotskoj

(71) Applicant:
GOR EhNTERPRAJZ KhOLDINGS, INK. (US)

(72) Inventor: MEJPLZ Allen B. (US)

(73) Proprietor:
GOR EhNTERPRAJZ KhOLDINGS, INK. (US)

(74) Representative:
Vysotskaja Nina Nikolaevna

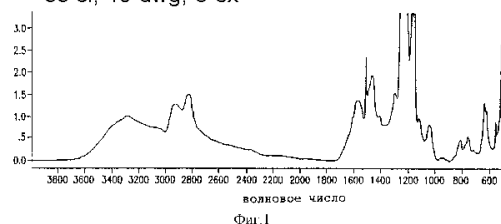
(54) **CHEMICAL PROTECTIVE COATINGS**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: coating comprises selectively permeable layer and contains polyamino polymer wherein at least 10% amino groups of polymer are amino acid groups having pK_A values of acid moieties below 6.4. Layer is characterized by water vapor passage velocity at least 2000 g/m².day and permeability for bis-2-choroethyl sulfide 0.02 cm/sec or less at relative humidity 80%. Coating can be used for creating protective working clothes and accessories.

EFFECT: allowed passage of higher amounts of water and substantially limited passage of harmful and dangerous chemicals.
53 cl, 19 dwg, 8 ex



Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к химическим защитным покрытиям. Конкретнее, изобретение относится к материалам и изделиям, которые можно использовать для защиты персонала или того, что защищает покрытия от вредных или опасных химических веществ в форме паров, аэрозолей или частиц. Химические защитные покрытия по изобретению подходят, в частности, для таких применений как одежда, палатки, спальные мешки и т.п.

Предпосылки создания изобретения

Химические защитные покрытия предназначены для предотвращения соприкосновения химических веществ, в опасных количествах существующих во внешней окружающей среде, с пользователем или владельцем, или тем, что защищает указанные материалы.

Химическую защитную спецодежду носят тогда, когда в окружающей среде может присутствовать потенциальная опасность воздействия на индивидуума опасных или вредных химических веществ. Исторически материалы, используемые для защитной спецодежды, стояли перед выбором между защитой или комфортом. Иными словами, материалы с лучшими защитными свойствами были неприемлемо дискомфортными, а материалы, являющиеся удовлетворительными по комфорту, не обеспечивали приемлемой защиты.

Например, один из подходов, известных в технике, состоит в помещении между пользователем и вредной окружающей средой материала, как правило, относящегося к "непроницаемым" материалам. Подходящий материал такого типа будет показывать низкую проницаемость для опасных химических веществ и будет все еще достаточно мягким для использования в одежде или другом изделии для применения в качестве одежды. Примером такого подхода может быть перчатка с использованием бутилкаучука в качестве барьера для опасных химических веществ.

Хотя такие материалы могут обеспечить адекватную защиту от опасных химических веществ за счет существенного ограничения пропускания таких веществ, они также характеризуются предотвращением пропускания паров воды. Материал, который в высокой степени предотвращает пропускание паров воды, называется воздухонепроницаемым.

При использовании в качестве защитной спецодежды для людей воздухонепроницаемые материалы задерживают процесс рассеивания тепла человеческого тела, обычно достигаемого через испарение пота. Без существенного пропускания паров воды или воздухопроницаемости продолжительное применение таких материалов может привести к непереносимому дискомфорту и даже смерти носящего такую одежду. Дискомфорт сначала будет возникать из-за высокой влажности, генерируемой пользователем в таком защитном покрытии, с последующими тепловыми стрессами, вызываемыми у пользователя из-за отсутствия охлаждения путем испарения. Это может привести к тепловому удару и даже

смерти. Таким образом, указанные типы материалов часто могут обеспечить удовлетворительную защиту будучи неудовлетворительными по комфорту. Такие проблемные свойства воздухонепроницаемых защитных материалов для покрытий делают их неподходящими для чего-либо иного, кроме кратковременного использования или защиты ограниченной зоны действия.

Напротив, многие материалы для покрытий, пропускающие пары воды в существенной степени, например многие тканые текстильные или нетканые полиолефиновые материалы, не обеспечивают должных уровней защиты от опасных или вредных химических веществ. Иными словами, материалы таких типов могут предоставить удовлетворительный комфорт, но неудовлетворительную защиту.

Прилагается много усилий, направленных на достижение более благоприятного компромисса между защитой и комфортом.

Одно из таких усилий, известных в технике, заключается в применении адсорбционных материалов, размещаемых между пользователем и загрязненной окружающей средой, как описывается в патенте США 4510193, Blucher, Blucher and de Ruiter.

Адсорбционные химические защитные системы работают путем поглощения опасных жидкостей и паров сорбентами, причем таким образом предотвращается соприкосновение с защищаемым объектом. Одной из ограничительных характеристик сорбентов является то, что они обладают ограниченной способностью поглощать химические вещества. Другой ограничительной характеристикой сорбентов является то, что они будут неизбирательно поглощать различные химические вещества, в защите от которых нет необходимости, причем таким образом снижается полезная способность поглощать химические вещества, для защиты от которых сорбенты и предназначены.

Свойства ограниченной способности и неизбирательного поглощения адсорбционных систем ограничивают продолжительность их применения и хранения. Адсорбционные системы на воздухе будут начинать поглощать присутствующие в атмосфере загрязнения в виде паров различных химических веществ, причем таким образом со временем постепенно снижается их полезная поглощающая способность. Это обстоятельство ограничивает продолжительность применения. Такой процесс даже может происходить, когда адсорбционные системы хранятся в запаянной упаковке в течение длительных промежутков времени. Это ограничивает срок хранения таких материалов.

Кроме того, свойства ограниченной способности и неизбирательного поглощения адсорбционных систем требуют включения относительно большого количества сорбционных элементов в химическое защитное покрытие для того, чтобы добиться и поддерживать адекватные уровни защиты. Это может привести к созданию толстых и тяжелых барьерных систем, которые могут иметь высокое сопротивление переносу тепла и влаги и могут вызывать нежелательные физиологические стрессы у пользователя.

Таким образом, адсорбционные системы также ограничиваются противоречием между защитой и комфортом.

Кроме того, повышенный объем и масса также являются нежелательными характеристиками для упаковки, хранения, обращения и транспортировки таких материалов.

Более предпочтительный подход к созданию химических защитных материалов, обеспечивающих удовлетворительные комфорт и защиту, опирается на применение избирательно проницаемых материалов. Материалы, являющиеся избирательно проницаемыми, обнаруживают существенно предпочтительную проницаемость для определенных видов химических веществ. Такой подход может позволить создать защитные материалы, облегчающие пропускание нужных химических веществ, причем в то же время ограничивается прохождение нежелательных химических веществ. В частности, для предметов химической защитной спецодежды был бы желателен избирательно проницаемый материал, преимущественно проницаемый для паров воды по сравнению с вредными или опасными парами. Иными словами, проницаемость для паров воды должна быть существенно выше, чем проницаемость для вредных или опасных паров. Это может обеспечить основу для защитных материалов, которые будут комфортабельными и одновременно обладать хорошими защитными свойствами, так как защитная функция избирательно проницаемых материалов не зависит от сорбции химических веществ, они не связываются ограничениями, присущими адсорбционным системам. В отличие от адсорбционных систем, для которых характерны значительная масса и толщина соответствующих материалов для обеспечения адекватной и продолжительной защиты, избирательно проницаемые материалы, свободные от указанных ограничений, могут быть исключительно тонкими и легкими. Это облегчает создание значительно менее объемной и более легкой одежды и аксессуаров.

Независимо от типа используемого защитного материала, он в равной степени используется в различных и часто меняющихся условиях влажности и температуры. Например, пользователь предмета защитной одежды будет выделять тепло и влагу под защитным материалом в зависимости от физиологических стрессов, вызываемых у пользователя. Внешние для защитного материала условия будут изменяться из-за природных мотиваций, таких как погодные условия, или условий, на которые влияет человек, таких, какие можно обнаружить в средстве передвижения или созданной человеком структуре. Таким образом, следует ожидать, что на защитный материал во время его применения будет воздействовать широкий спектр условий, которые следует учитывать при создании и применении любого защитного материала.

Такие условия могут влиять на эксплуатационные характеристики избирательно проницаемых материалов. Избирательно проницаемые материалы, обладающие нужным качеством высокой

водопроницаемости, как правило, представляют собой гидрофильные полимеры. Как на таковые, на содержание влаги в них будет влиять относительная влажность окружающей их атмосферы. Так как относительная влажность атмосферы, окружающей такой избирательно проницаемый материал, изменяется, содержание влаги в избирательно проницаемом материале также будет изменяться. Вообще отмечается, что такие материалы являются более проницаемыми для паров многих химических веществ при высокой относительной влажности и, наоборот, являются менее проницаемыми для паров многих химических веществ при низкой относительной влажности. Таким образом, когда такие материалы используют в качестве химически защитных материалов, важно рассматривать характеристики таких материалов в широком интервале относительной влажности, которую следует ожидать во время применения. В частности, важно учитывать проникновение вредных или опасных химических веществ в условиях высокой влажности. Высокое сопротивление прониканию паров химических веществ в условиях умеренной относительной влажности может оказаться нехарактерным свойством в условиях повышенной относительной влажности.

Для рассматриваемых случаев применения было бы желательно снизить проницаемость для паров вредных или опасных химических веществ, в частности, при высокой относительной влажности, без нежелательного уменьшения проницаемости для паров воды. Подобным образом, было бы желательным повышение проницаемости для паров воды без нежелательного повышения проницаемости для паров вредных или опасных химических веществ, в частности, при высокой относительной влажности.

Таким образом, наиболее полезные для защитных изделий избирательно проницаемые материалы должны обеспечивать хорошую воздухопроницаемость и одновременно обеспечивать низкую проницаемость для вредных или опасных химических веществ, в частности, в тяжелых условиях высокой относительной влажности. Кроме того, желательно улучшение воздухопроницаемости таких материалов без существенного снижения их защитных характеристик и улучшение их защитных характеристик без существенного снижения их воздухопроницаемости.

Исследовался ряд материалов для общего использования при таких применениях. К ним относятся многие пленочные материалы, получаемые с использованием полимеров на основе целлюлозы, такие, какие описываются в патенте США 5743775, Ulrich Baurmeister, принадлежащем Akzo Nobel NV, а также пористые полиамидные пленочные материалы, описываемые в патенте США 5824405, Lloyd Steven White, принадлежащем W.R. Grace & Co. Также утверждается, что хорошей воздухопроницаемости и хорошего сопротивления опасным химическим веществам можно достичь при некоторых условиях с использованием защитного материала на основе полиалкилениминов, как

описывается в патенте США 5391426, Huey S. Wu. Однако характеристики химической проницаемости каждого из указанных материалов являются повышенными при относительно низкой влажности, там где не представлен интервал условий, которые могут встретиться при использовании. Рабочие характеристики таких материалов будут ограничиваться компромиссом между защитой и комфортом, в частности, при повышенной относительной влажности.

Краткое изложение сущности изобретения
Обнаружилось, что рабочие характеристики избирательно проницаемого материала на основе полиамина можно значительно усилить путем включения в полиамин групп амин-кислота. Выяснилось, что скорость прохождения паров воды можно существенно улучшить без сравнимого компромисса с качеством защиты, в частности, при повышенной относительной влажности. Кроме того, обнаружилось, что сопротивление вредным или опасным химическим веществам, в частности, в условиях повышенной относительной влажности можно существенно улучшить без относительного компромисса с влагонепроницаемостью. Также обнаружилось, что можно достичь идеала, когда скорость прохождения паров воды и сопротивление вредным или опасным химическим веществам даже в условиях повышенной относительной влажности можно улучшить одновременно, причем получают избирательно проницаемые материалы, способные одновременно обеспечить повышенный комфорт и улучшенную защиту.

Соответственно целью данного изобретения являются легкие и мягкие избирательно проницаемые материалы, обнаруживающие высокую степень воздухопроницаемости в сочетании с защитными свойствами в широком интервале условий.

Целью настоящего изобретения является избирательно проницаемое защитное покрытие, способное пропускать большие количества паров воды, причем в то же время способное адекватно ограничивать пропускание паров вредных или опасных химических веществ даже в условиях сильного увлажнения. Химическое защитное покрытие данного изобретения можно использовать для предметов химической защитной спецодежды, которые комфортабельны из-за своей способности допускать эффективное испарение пота за счет проницаемости для паров воды и подходят для применения в широком диапазоне условий, с которыми можно встретиться в реальных обстоятельствах использования.

В самом широком аспекте мягкое химическое защитное и влагонепроницаемое покрытие данного изобретения содержит слой избирательно проницаемого полиаминополимера, где, по меньшей мере, 10% аминокрупп полимера являются группами амин-кислота, где кислотные составные части указанных групп амин-кислота имеют pK_a менее 6,4. Материалы выбирают и доводят экспериментальным путем для получения химического защитного покрытия со скоростью прохождения паров воды свыше

2000 г ($m^2 \cdot$ сутки) и проницаемостью для бис-2-хлорэтилсульфида менее 0,02 см/с при относительной влажности 80%.

В одном из вариантов полиаминополимер с группами амин-кислота является частью избирательно проницаемого слоя композита, где полиаминополимер образует по существу непрерывный слой, располагающийся по существу на поверхности влагонепроницаемого субстрата, который может представлять собой субстрат с открытыми порами, субстрат с закрытыми порами или субстрат, не имеющий пустот.

В другом варианте воплощения изобретения полиаминополимер с группами амин-кислота является частью избирательно проницаемого слоя композита с субстратом с открытыми порами, где, по меньшей мере, полиаминополимер располагается в субстрате.

В еще одном варианте воплощения изобретения мягкое химическое защитное покрытие состоит из двух влагонепроницаемых политетрафторэтиленовых субстратов с открытыми порами и полалкиленаминосодержащего полиаминополимера с группами амин-кислота, включающего H_2SO_4 и, по меньшей мере, 25% аминокрупп полиаминополимера. Такие материалы изготавливают для получения избирательно проницаемого слоя композита, где полиаминополимер образует по существу непрерывный слой, находящийся между двумя субстратами, причем, по меньшей мере, часть полиаминополимера располагается внутри каждого субстрата с открытыми порами, при этом химическое защитное покрытие имеет скорость прохождения паров воды, по меньшей мере, 2000 г/($m^2 \cdot$ сутки) и проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида 0,002 см/с или менее при относительной влажности 80%.

Изобретение особенно полезно в качестве предметов одежды, таких как брюки, перчатки, обувь и т.п.

Краткое описание чертежей

Фиг.1 представляет пример инфракрасного спектра листа полиаминополимерного композита с субстратами из вспененного PTFE с открытыми порами.

Фиг.2 представляет пример инфракрасного спектра того же материала, что и на фигуре 1, после включения групп амин-кислота посредством добавления серной кислоты.

Фиг.3 изображает вариант листа полиаминополимера.

Фиг.4 изображает вариант листа композита из полиаминополимера на субстрате, не содержащем пустот.

Фиг.5 изображает вариант листа композита из полиаминополимера на субстрате с закрытыми порами.

Фиг.6 изображает вариант листа композита из полиаминополимера на субстрате с открытыми порами.

Фиг.7 изображает другой вариант листа композита из полиаминополимера на субстрате с открытыми порами.

Фиг.8 изображает вариант листа композита из полиаминополимера и субстрата с открытыми порами, где часть полиаминополимера находится в субстрате с

открытыми порами.

Фиг.9 изображает другой вариант листа композита из полиаминополимера и субстрата с открытыми порами, где часть полиаминополимера находится в субстрате с открытыми порами.

Фиг.10 изображает вариант листа композита из полиаминополимера и субстрата с открытыми порами, где по существу весь полиаминополимер находится внутри субстрата с открытыми порами и частично заполняет субстрат с открытыми порами.

Фиг.11 изображает другой вариант листа композита из полиаминополимера и субстрата с открытыми порами, где по существу весь полиаминополимер находится внутри субстрата с открытыми порами и частично заполняет субстрат с открытыми порами.

Фиг.12 изображает вариант листа композита из полиаминополимера и субстрата с открытыми порами, где по существу весь полиаминополимер находится внутри субстрата с открытыми порами и по существу заполняет поры субстрата с открытыми порами.

Фиг.13 изображает вариант листа композита из полиаминополимера и субстрата с открытыми порами, где часть полиаминополимера находится внутри субстрата с открытыми порами и по существу заполняет субстрат с открытыми порами.

Фиг.14 изображает другой вариант листа композита из полиаминополимера и субстрата с открытыми порами, где часть полиаминополимера находится внутри субстрата с открытыми порами и по существу заполняет субстрат с открытыми порами.

Фиг.15 изображает вариант листа композита из полиаминополимера между двумя субстратами с открытыми порами, где по существу весь полиаминополимер находится внутри субстратов с открытыми порами, частично внутри каждого.

Фиг.16 изображает вариант листа композита из полиаминополимера между двумя субстратами с открытыми порами, где полиаминополимер частично находится внутри каждого из субстратов.

Фиг.17 изображает вариант листа композита из полиаминополимера между субстратами с открытыми порами и субстратом, не содержащим пустот, где по существу весь полиаминополимер находится с субстратом с открытыми порами.

Фиг.18 изображает вариант листа композита из полиаминополимера между субстратом с открытыми порами и субстратом, не содержащим пустот, где часть полиаминополимера находится в субстрате с открытыми порами.

Фиг.19 изображает вариант многослойного ламината, включающего слои из текстиля.

Подробное описание изобретения

Химическое защитное покрытие данного изобретения включает важную особенность - полиаминополимер, содержащий, по меньшей мере, 10% своих аминогрупп в виде групп амин-кислота, где включенная кислота, где кислотная составляющая указанных групп амин-кислота представляет собой H_2SO_4 и имеет pK_a менее 6,4. Такой аминополимер можно сформовать в избирательно проницаемый лист, подходящий для применения в химических защитных покрытиях.

Варианты воплощения данного изобретения включают, кроме того, один или несколько влагопроницаемых субстратов, которые могут дать основу и защиту для полиаминополимера. Такие варианты включают использование влагопроницаемых субстратов, которые по существу не содержат пустот, а также использование пористых субстратов. Пористые субстраты представляют собой субстрат с закрытыми порами, а также субстраты с открытыми порами, и данное изобретение включает варианты, где можно сделать так, что, по меньшей мере, часть полиаминополимера будет заполнять пустоты таких субстратов с открытыми порами.

Под химическим защитным покрытием подразумевается материал или изделие, которые существенно ограничивают прохождение вредных или опасных химических веществ и предназначаются для размещения между такими опасными химическими веществами и тем, что они должны защищать. Химическое защитное покрытие данного изобретения предназначается, главным образом, для защиты людей, животных и растений. Такой материал или изделие может находиться в виде, например, пленок, оберточных материалов, ламинатов, одеял, палаток, спальных мешков, мешков, обуви, перчаток, одежды и т.п.

Предпочтительное химическое защитное покрытие будет мягким с хэндом 1000. Под мягким подразумевается достаточно податливый для свободного сгибания и неразрушающийся материал. Мягкие материалы будут потенциально подходящими для использования в качестве химической защитной спецодежды. Более предпочтительные мягкие химические защитные покрытия будут иметь хэнд при измерении Handle-O-Meter менее 1000 и после оценки не будут иметь явных повреждений, таких как разрывы или другое значительное разрушение. Наиболее предпочтительные мягкие химические защитные покрытия будут иметь хэнд 250 и менее и после оценки не будут иметь явных повреждений, таких как разрывы или другое значительное разрушение.

Под избирательно проницаемым подразумевается материал, обладающий существенно различной проницаемостью для нужных химических проникающих веществ по сравнению с нежелательными химическими проникающими веществами. Проницаемость для нужных химических проникающих веществ, например паров воды, должна быть высокой по сравнению с проницаемостью для нежелательных химических проникающих веществ, например паров вредных или опасных химических веществ. Полезные избирательно проницаемые материалы должны иметь проницаемость для паров воды, по меньшей мере, в 5-10 раз более высокую, чем проницаемость для паров вредных или опасных химических веществ. Более полезными являются избирательно проницаемые материалы с указанным различием в 50-100 раз или даже с различием в 500-1000 раз.

Под полиаминополимером подразумевается полимер со множеством аминогрупп. Значительная часть аминогрупп в

полиаминополимере данного изобретения находится в форме групп амин-кислота.

Под группой амин-кислота подразумевается продукт, получающийся в результате взаимодействия аминогруппы, являющейся основной, и кислотной группы. Группы амин-кислота могут образоваться в результате любого ряда химических или физических процессов, так что такой продукт является продуктом, который может образоваться, когда аминогруппы и кислотные группы приводятся в соединение друг с другом. Такие процессы могут включать, но не ограничиваться перечисленным, добавление свободных кислот к полиаминополимеру (например, свободных кислот к полиаминополимеру (например, введение серной кислоты), или образование продукта или побочного продукта другой реакции (например, реакции аминов и хлоралкилсоединений, приводящей к алкилированию аминов и образованию HCl), или ковалентное присоединение кислотных функциональных групп к полиаминополимеру (например, взаимодействие акриловой кислоты с полиаминополимером через винильную группу).

Под кислотными веществами подразумевается молекула или химическое соединение с одной или несколькими кислотными функциональными группами.

Под субстратом подразумевается подобный листовому материал, объединяемый с полиаминополимером любым из многочисленных методов нанесения покрытия и ламинирования с образованием избирательно проницаемого листа композита. Субстрат будет влагонепроницаемым.

Под влагонепроницаемым подразумевается материал со скоростью проницаемости паров воды, по меньшей мере, 500 г (м². сутки).

Под листом композита подразумевается по существу плоская комбинация двух или нескольких материалов с контактом между поверхностями слоев или пропитыванием, полным или частичным, одним и/или другим друг друга.

Субстрат или субстраты могут обеспечивать защиту и являться основой для полиаминополимера. Субстрат или субстраты могут обеспечивать физическую защиту, например, от истирания, образования трещин и проколов и могут обеспечивать защиту от химических веществ, в частности жидкостей, которые могут повредить или иначе определенным образом воздействовать на рабочие характеристики системы. Субстрат может являться материалом с открытыми порами, материалом с закрытыми порами или материалом, по существу не содержащим пустот.

Под материалом с открытыми порами подразумевается материал с непрерывными взаимосвязанными порами, пустотами, полостями или каналами, проходящими, по меньшей мере, частично через всю его толщину, которые открыты и доступны, по меньшей мере, с одной стороны материала. Такой доступ важен в случае субстратов с открытыми порами, где может быть желательным размещение, по меньшей мере, части полиаминополимера, по меньшей мере, частично в порах субстрата.

Субстрат с открытыми порами может представлять собой любой подходящий

пористый материал с такими открытыми и доступными порами, пустотами, полостями или каналами, такой как, например, тканые, нетканые или трикотажные материалы или пористая полимерная пленка. Подходящими полимерными пленочными материалами с открытыми порами являются, но не ограничиваются перечисленным, пленки с открытыми порами из полиэтилена, полисульфона, полипропилена, полиамидов, политетрафторэтилена, простых полиэфиримидов, целлюлозных материалов и т.п. Предпочтительно, субстратом с открытыми порами является вспененный политетрафторэтилен (ПТФЭ), состоящий из узлов, взаимосвязанных волокнами, образующими поры, как описывается в пат. США №4187390 или пат. США №3953566.

Субстрат может представлять собой материал с по существу закрытыми порами, такой как пенопласт с закрытыми ячейками или пористая пленка с окклюдируемыми поверхностями, которые хотя и имеют внутреннюю пористость, не имеют достаточно открытых отверстий или доступа к порам с наружной стороны материала. Предпочтительные влагонепроницаемые материалы с закрытыми порами будут состоять из полимеров на основе простых полиэфиров, таких как сложные полиэфирные на основе простых полиэфиров или полиуретаны на основе простых полиэфиров.

Субстрат может представлять собой материал, по существу не содержащий пустот, т.е., как правило, непрерывный монолитный материал, лишенный существенной пористости.

Предпочтительными влагонепроницаемыми субстратами такого типа будут такие материалы, как листы или пленки из целлюлозных материалов, сложных полиэфиров на основе простых полиэфиров и полиуретанов на основе простых полиэфиров.

Кроме того, на субстрат или субстраты можно нанести покрытия, усиливающие свойства листа композита. Например, на влагонепроницаемые субстраты могут быть нанесены покрытия, улучшающие связь между полиаминополимером и субстратом, причем создается более прочный или более долговечный композит. Или, например, на влагонепроницаемые субстраты могут быть нанесены покрытия, обеспечивающие дополнительную защиту полиаминополимера от таких веществ как масла или другие возможные загрязнения. В частности, для покрытий субстратов с открытыми порами можно использовать мембраны, как описывается в патенте США 5539072.

Полиаминополимер будет содержать, по меньшей мере, 1,0 миллиэквивалентов амина на грамм, предпочтительно по меньшей мере, 2,5 миллиэквивалентов амина на грамм, и предпочтительнее по меньшей мере 6,5 миллиэквивалентов амина на грамм.

Аминогруппы полиаминополимера могут быть самыми разными в том смысле, что амины являются по существу основными по природе, имеющими вообще рK_b менее 12, и таким образом потенциально реакционноспособными в отношении кислотных веществ. Таким образом, ясно, что азотсодержащие химические группы, такие как амидные и имидные, следует исключить, так как они по существу не являются

основными.

Такие основные аминогруппы полиаминополимера изобретения могут представлять собой, например, первичные, вторичные или третичные аминогруппы или их сочетание и могут присоединяться ко многим другим группам, таким как арильные, алкильные, аллильные или алкеновые группы. Аминогруппы полиаминополимера также могут представлять собой иминогруппы, т.е. присоединяться к атому углерода через двойную связь.

Полиаминополимер может содержать аминогруппы многих веществ и сочетаний веществ. Предпочтительно в полиаминополимере будут присутствовать аминогруппы от полиалкиламинов, содержащих повторяющиеся звенья, в которых аминогруппы непосредственно связаны с алкильными группами. Полиалкиламины можно выбрать среди таких материалов как поливиниламин, и предпочтительнее можно выбрать среди полиалкилениминов, таких как полиэтиленимин и полипропиленимин. Полиэтиленимин наиболее предпочтителен и содержит повторяющиеся звенья строения $(-NR_1R_2-CH_2CH_2-)_n$, зачастую образованные от циклического мономера этиленимины (азиридина). Число повторяющихся звеньев n может быть равно любому положительному целому числу, и каждый из R_1 и R_2 может представлять собой водород или повторяющееся описанное звено, присоединенное через этильную группу.

Кислотная составляющая групп аминкислота будет представлять собой протондонорную кислотную составляющую и будет иметь pK_a менее 6,4. Хорошо известно, что атмосферный диоксид углерода в сочетании с влагой будет взаимодействовать с ней с образованием угольной кислоты, pK_a которой 6,4. Кроме того, хорошо известно, что угольная кислота, хотя она является относительно слабой кислотой, будет вступать в реакцию с аминами, и что такая реакция склонна к переходным состояниям и переключениям на обратный ход, управляемым температурой и концентрацией CO_2 и влаги в окружающей среде. Также известно, что более сильные кислоты вообще будут вытеснять более слабые кислоты. По указанным причинам желательно, чтобы кислотные составляющие групп амин-кислота данного изобретения обладали константой диссоциации, которая выше, чем у угольной кислоты, таким образом, величина pK_a составляет менее 6,4. Более предпочтительны кислотные составляющие с pK_a 5 или менее, и наиболее предпочтительны кислотные составляющие с pK_a 2,5 или менее.

Для свободных кислот, которые вводят как часть полиаминополимера, например, путем добавления фосфорной кислоты к полиаминополимеру, величины pK_a четко установлены. Например, фосфорная кислота является кислотной составляющей с pK_a 2, 1.

Фосфорная кислота будучи многоосновной кислотой также имеет pK_a 7,2 и 12,7. В случае кислотных составляющих, которые нельзя отделить от полиаминополимера, например кислотных составляющих, ковалентно связанных в пределах

полиаминополимера, pK_a кислотной составляющей принимают за величину, которая типична для кислотной группы такой составляющей. Например, если карбоновая кислота ковалентно связана с полиаминополимером, следует иметь в виду, что pK_a такой полученной кислотной составляющей будет константой, типичной для подобных групп карбоновых кислот, и, таким образом, величина pK_a будет составлять от 3, 0 до 5, 0.

Предпочтительно кислотная составляющая групп амин-кислота будет многоосновной кислотной составляющей. Многоосновная кислотная составляющая может включать, например, серную, сернистую, фосфорную, щавелевую, малоновую, малеиновую, лимонную, винную и фумаровую кислоты. Кислотная составляющая также может быть одноосновной. Одноосновная кислотная составляющая может включать, например, хлороводородную, пировиноградную, уксусную и муравьиную кислоты. Кислотная составляющая также может быть полимерной, такой как полиакриловая кислота. Кислотная составляющая также может быть ковалентно связана с полиаминополимером так, как это получается при взаимодействии альдегида глиоксильной кислоты. Можно использовать один тип кислотной составляющей или можно использовать сочетание двух или большего числа типов кислотной составляющей.

В предпочтительном варианте воплощения изобретения группы амин-кислота создаются путем включения в полиаминополимер серной кислоты.

Количество и характер групп амин-кислота лучше всего можно определить стехиометрически. Иными словами, аминогруппы в полиаминополимере и кислотная составляющая в полиаминополимере идеально идентифицируются на основе знания о составляющих и составе полиаминополимера. Таким образом, полученные типы и количества групп амин-кислота идеально определяются через представление о компонентах и реакциях, используемых для получения полиаминополимера.

С другой стороны, полиаминополимер можно охарактеризовать рядом аналитических методов, в том числе, но не только, методами экстракции, элементного анализа, титрования, хроматографии, масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии и анализа с индуктивно связанной плазмой (ICP).

Фигура 1 показывает инфракрасный спектр листа полиаминополимерного композита с субстратами из вспененного ПТФЭ с открытыми порами. Фигура 2 показывает тот же материал после включения групп амин-кислота путем добавления серной кислоты и отражает один из вариантов воплощения изобретения.

Во многих случаях возможно экстрагировать кислотную составляющую из полиаминополимера путем приведения в контакт с сильно основным раствором, таким как водный 0,1 нормальный раствор гидроксида натрия. Затем такой раствор с экстрагентом можно проанализировать известными методами и определить тип и

количество кислотной составляющей. К таким методам можно отнести, например, ионную хроматографию и химический элементный анализ.

В предпочтительных материалах, по меньшей мере, 25% аминокрупп в полиаминополимере будут являться группами амин-кислота. В качестве аналитических методов определения процентного содержания аминокрупп в полиаминополимере, которые могут являться группами амин-кислота, можно использовать известные титрационные методы. Эквиваленты всех аминокрупп можно определить путем приведения полиаминополимера в контакт с уравновешенным водным раствором при pH 11 и затем оттитровать раствор, содержащий полиаминополимер, до pH 3. Эквиваленты аминокрупп, не являющихся группами амин-кислота, можно определить, уравнивая материал в чистой воде и затем титруя до pH 3. Требуемые кислотные эквиваленты показывают эквиваленты аминокрупп, которые не будут группами амин-кислота. Различие между эквивалентами всех аминокрупп и эквивалентами аминокрупп, которые не будут группами амин-кислота, можно принять за эквиваленты аминокрупп, которые могут стать группами амин-кислота. Процентное содержание аминокрупп, которые могут стать группами амин-кислота, затем можно определить из отношения эквивалентов амин-кислота и эквивалентов всех аминокрупп. В более предпочтительных материалах, по меньшей мере, 40% аминокрупп полиаминополимера являются группами амин-кислота.

Полиаминополимер предпочтительно будет полимером с поперечными связями. Сшивание - создание нерастворимой полимерной сетки достигается различными способами, известными в технике. Одним из способов является образование поперечных связей через функциональные аминокруппы в полиаминополимере. В таком случае подходящие сшивающие агенты можно выбрать среди, например, полиэпоксидов, многоосновных эфиров, альдегидов и алкилгалогенидов. В предпочтительном варианте полиамины сшиваются, по меньшей мере, частично с помощью эпоксидных связей.

Полиаминополимер в некоторых вариантах воплощения изобретения будет изготавливаться в форме избирательно проницаемого листа или слоя, который в некоторых вариантах воплощения изобретения может являться частью листа композита с, по меньшей мере, одним влагопроницаемым субстратом. Избирательно проницаемый лист или слой будет по существу непрерывным и, таким образом, устойчивым к потоку воздуха по толщине, имеющему сопротивление потоку воздуха через избирательно проницаемый лист по Gurley свыше 5 секунд.

В листах композита из полиаминополимера и субстратов полиаминополимер будет наноситься или заключаться, частично или полностью, или иначе связываться непосредственно с влагопроницаемым субстратом. Полиаминополимер предпочтительно будет

формироваться толщиной от 1 до 1000 мкм, предпочтительнее от 5 до 100 мкм. Как правило, субстрат будет иметь толщину примерно от 0,005 до 2,0 мм, предпочтительно от примерно 0,01 до 0,1 мм.

Предпочтительный субстрат будет иметь скорость прохождения паров воды, по меньшей мере, 4000 г/(м². сутки), более предпочтительные субстраты будут иметь скорость прохождения паров воды, по меньшей мере, 20000 г/(м². сутки).

Лист композита из полиаминополимера и субстрата можно получить, подавая рулон листа субстрата на подходящие зажимные валки, где смесь составных частей полиаминополимера частично или полностью приводят в контакт с субстратом и затем спрессовывают с субстратом путем пропускания через зажимы. Или, если субстрат с открытыми порами, составные части можно спрессовать или при необходимости впрессовать в поры. Кроме аминоксодержащих составных частей смесь также может содержать сшивающие агенты, кислотные составляющие и/или дополнительные вещества, способствующие переработке или получению рабочих характеристик, в том числе, но не только, такие составные части как пластификаторы, наполнители или подобные вещества. Скорость нанесения такой смеси на субстрат будет зависеть от того, какое требуется покрытие или слой. Если уместно, можно иницировать и осуществить сшивание путем нагревания ламината.

Смесь можно также нанести методом литья, распыления, экструзии или подобным способом, или любым способом формования или нанесения покрытия, хорошо известным в технике, с образованием по существу непрерывного листа или пленки или слоя.

Затем можно внести кислотную составляющую или включать ее как часть полиаминополимера. Способом, которым это можно удобно осуществить, является приведение полиаминополимера в контакт с кислым водным раствором на нужный период времени. Этот процесс можно облегчить, при желании, путем насыщения или заполнения субстрата или субстратов раствором, обеспечивающим подведение кислотной составляющей для взаимодействия с аминокруппами полиаминополимера.

Полиаминополимер и субстрат или субстраты можно расположить в различных конфигурациях, примеры которых иллюстрируются на фигурах 3-18. Кроме того, часто полезно создавать ламинат, включающий дополнительные слои материалов, таких как ткань, в качестве части защитного покрытия для дополнительной защиты или закрепления рабочих характеристик или иным способом сделать защитное покрытие более подходящим для использования в случаях, для которых оно предназначено. Пример приводится на фигуре 19.

Как показано на фиг.3, полиаминополимер 20 можно сформовать в свободную пленку или можно включить в слой композита с влагопроницаемым субстратом, как показано на фигурах 4-14. Фиг.4, 5 и 6 изображают листы композитов, где полиаминополимер 20 располагается по существу на поверхностях не содержащего пустот субстрата 21,

субстрата с закрытыми порами 22 и субстрата с открытыми порами 23 соответственно. Фигура 7 изображает другой вариант, где полиаминопolyмер 20 располагается по существу на поверхности субстрата с открытыми порами 23.

В случае субстратов с открытыми порами, по меньшей мере, частью полиаминопolyмера можно заполнить пустоты субстрата, частично или полностью, как показано на фигурах 8-19. Каждая из фиг.8 и 9 изображает лист композита, где часть полиаминопolyмера 20 частично заполняет субстрат с открытыми порами 23. На каждой из фиг.10 и 11 изображается лист композита, где по существу весь полиаминопolyмер находится в субстрате с открытыми порами 23, частично заполняя открытые поры субстрата. Фиг.12 изображает субстрат с открытыми порами 23, которые по существу заполнены полиаминопolyмером 20 по существу полностью. На каждой из фиг.13 и 14 изображается вариант субстрата с открытыми порами 23, которые по существу заполнены частью полиаминопolyмера.

При необходимости можно добавить второй слой субстрата, как показано на фигурах 15-19. На каждой из фиг.15 и 16 изображается вариант листов композита, где полиаминопolyмер 20 находится между субстратами с открытыми порами 23 и 23а. Фиг.15 изображает вариант, где субстраты с открытыми порами 23 и 23а по существу контактируют друг с другом, причем в результате полиаминопolyмер 20 полностью находится в субстратах - в каждом частично. Фиг.16 изображает вариант, где часть полиаминопolyмера 20 находится в каждом из субстратов с открытыми порами 23 и 23а, и субстраты разделяются слоем полиаминопolyмера, который не располагается в субстратах. На каждой из фиг.17 и 18 изображается вариант листа композита, где полиаминопolyмер 20 находится между субстратом с открытыми порами 23 и не содержащим пустот субстратом 21, где, по меньшей мере, часть полиаминопolyмера располагается в субстрате с открытыми порами 23. Фиг.17 изображает вариант, где по существу весь полиаминопolyмер 20 располагается в субстрате с открытыми порами 23, и фиг.18 изображает вариант, где только часть полиаминопolyмера располагается в субстрате с открытыми порами 23. Ясно, что на каждом изображении вместо субстратов, не содержащих пор, также можно представить субстраты с закрытыми или открытыми порами.

Таким образом, видно, что полиаминопolyмер можно получить в виде покрытия на влагопроницаемом субстрате, остающемся по существу на поверхности. Или в случае субстратов с открытыми порами полиаминопolyмером, кроме того, можно пропитать субстрат или субстраты по толщине субстрата или в очень небольшой степени, или так, что полиаминопolyмер по существу заполнит пустоты в субстрате по всей его толщине. Полиаминопolyмер можно разместить полностью в таких субстратах с открытыми порами или можно разместить в них только часть полиаминопolyмера.

Следует иметь в виду, что указанные изображения полиаминопolyмера и

влагопроницаемого субстрата являются характерными, но не показывают все возможные варианты воплощения изобретения. Предполагается, что возможны многослойные варианты и сочетания слоев полиаминопolyмеров, влагопроницаемых субстратов и листов их композитов.

Как указывалось, часто может быть желательным включение дополнительных слоев материалов в ламинат, содержащий полиаминопolyмер, и листы композита из полиаминопolyмера и субстратов. Можно включить, например, такие материалы как различные текстильные материалы, войлоки, полимерные пленки или мембраны, холсты, кожи и т.п. Из таких материалов можно, например, изготавливать различные предметы одежды для защиты персонала от вредных или опасных химических веществ.

Используемый в данном случае ламинат представляет собой множество слоев подобных или разных материалов, которые собирают вместе любым подходящим способом, и собранная конструкция создается для получения в целом таких свойств, которые присущи отдельным слоям.

Подходящими способами создания ламината являются, но не ограничиваются перечисленным, сборка слоев с перемежающимися полосами, такими как дискретные сетки адгезива, или с точечной связью, механическое соединение, такое как сшивание, или другие способы фиксации с применением плавких пленок и термопластичных холстов, прямое нанесение на поверхность или внесение, частичное или полное, различных компонентов ламината или иные способы наслаивания различных компонентов таким образом, чтобы в сочетании друг с другом они осуществляли функцию, для которой предназначены.

Конструкция ламината, включающего полиаминопolyмер с влагопроницаемыми субстратами в сочетании с дополнительными слоями тканей, изображается на фиг.19. В данной конструкции полиаминопolyмер 20 находится между субстратами с открытыми порами 23 и 23а. Такой слоистый композит получают с помощью адгезива, наносимого прерывисто на лицевую ткань 25 и изнаночную ткань 25а соответственно. Адгезив предпочтительно представляет собой клей, отверждающийся в присутствии влаги, такой как отверждающийся в присутствии влаги полиуретан. Адгезив показан в виде прерывистых капель, но его можно наносить в форме сетки, полос и т.п. Адгезив также можно наносить непрерывно при условии, что он является влагопроницаемым. Лицевая ткань является самым наружным слоем, как правило, подвергающимся воздействию различных элементов. Это может быть любой текстильный материал, но предпочтительно тканый, изготовленный из полиамидного, полиэфирного, арамидного, акрилового, хлопкового, шерстяного и т.п. волокна. Его также можно обработать с целью придания гидрофобности и/или олеофобности. Изнаночный материал является внутренним слоем и может быть, например, трикотажным, тканым или нетканым. Ткани можно обработать дополнительно, чтобы придать им свойства антипиренов.

Конечно, можно представить другие компоновки слоев субстратов и

полиаминополимера в сочетании с одним или несколькими дополнительными слоями, такими как слои ткани или влагопаропроницаемых полимеров.

Примеры

Полиаминополимер с субстратами: процедура А

Два вала, вращающихся в противоположных направлениях, шириной 30" и диаметром 8" прижимают при давлении 1609 кг/м (90 фунтов на линейный дюйм) один валок хромовый, другой валок с резиновым покрытием. Хромовый валок нагревают до 60 ° С.

Пленки из вспененного ПТФЭ с открытыми порами с номинальной толщиной 0,04 мм и пористостью 75-80% непрерывно подают над каждым из валков и в зазор между валками, создавая канавку, в которую вводят смесь полимерных компонентов.

Составные части слоя полиаминополимера, которые должны быть установлены, смешивают вместе с использованием небольшой перемешивающей лопасти, присоединенной к ручной дрели. Затем смесь сразу же вводят в зазор. Материалы сжимают и вжимают в пленки и затем подают в нагретую инфракрасную печь, где их греют при приблизительно 100° С в течение 30 секунд для отверждения.

Полиаминополимер с субстратами: процедура В

Данный способ похож на способ, описанный в разделе "Полиаминополимер с субстратами: процедура А", но использует динамическую штифтовую мешалку для обеспечения достаточного перемешивания полимерных компонентов. Полиэтиленмин Lupasol PR8515 от BASF Corporation, Нью-Йорк, и эпоксибисфенол F Araldite GY285 от Ciba Specialty Corporation, Нью-Йорк, в соотношении, которое будет определено для смеси, непрерывно вводят в смесительную камеру, где указанные компоненты перемешивают штифтовой мешалкой с мотором. Полученную смесь выпускают через желоб в зазор между двумя валками, на каждый из которых подают непрерывную пленку из вспененного ПТФЭ с открытыми порами, как описывается в разделе "Полиаминополимер с субстратами: процедура А". Каждый компонент полимерной системы, состоящей из двух частей, предварительно нагревают до 70° С. Оба используемых вала имеют ширину 72" и диаметр 10". Хромовый валок нагревают до 70° С, в то время как валок с резиновым покрытием нагревают до 25° С. Давление в зазоре устанавливают в 1696 кг/м (95 дюймов на линейный дюйм). Композит, выходящий из зазора, для отверждения полимера подают в ИК-печь с температурой для пленки 130° С и временем выдержки приблизительно 45 секунд.

Включение групп амин-кислота: процедура А

Вырезают образец 8"× 12" из листа композита, полученного в разделе "Полиаминополимер с субстратами: процедура В".

Готовят один литр водного кислого раствора, который будет описан. Образец погружают в изопропиловый спирт (IPA), который смачивает и заполняет открытые

поры ПТФЭ, окружающие сшитый полиэтиленмин, обеспечивая прохождение кислотных составляющих водного кислого раствора для приближения к аминогруппам полиаминополимера. Затем образец сразу же погружают в кислый водный раствор и оставляют на 20 минут. Затем образец извлекают и сушат на воздухе в течение, по меньшей мере, 24 часов и затем выдерживают в течение ночи на воздухе при приблизительно 32° С и RH 100%.

Включение групп амин-кислота: процедура В

Вырезают образец 8,5"× 11" из листа, полученного в разделе "Полиаминополимер с субстратами: процедура В", и затем сушат в вакууме при 100-110° С в течение одного часа. Затем образец помещают в мешок 9"× 12", который можно закрыть герметично. В мешок добавляют в целом 10 г IPA, мешок плотно закрывают и обминают его руками до тех пор, пока обе стороны образца не намокнут в IPA, содержащемся в мешке. Затем в мешок добавляют 20 г водного раствора, содержащего определенное количество кислоты (кислот), который подробно будет описан ниже. Мешок плотно закрывают и содержимое постоянно перемешивают вручную в течение десяти минут, встряхивая и переворачивая мешок с его содержимым. Затем образец извлекают, сушат бумажными полотенцами, после чего подвешивают в лабораторном вытяжном шкафу на 15 минут, затем вытяжном шкафу на 15 минут, затем образец сушат в вакууме при 100-110° С в течение одного часа. Затем образец выдерживают в течение ночи на воздухе при приблизительно 32° С, RH 100%.

Включение групп амин-кислота: процедура С

Образцы закрепляют в пальцах диаметром 8". С вогнутой стороны конструкции добавляют определенное количество IPA, и для намокания всей поверхности образца в кольцо наклоняют конструкцию назад и вперед. Сразу же добавляют определенное количество (2 мас.%) водного раствора серной кислоты. Конструкцию наклоняют назад и вперед в течение четырех минут так, чтобы образец в кольце был обработан раствором по всей площади. Затем избыток раствора выливают из кольца, образец извлекают и подвешивают в лабораторном вытяжном шкафу на ночь для сушки. Затем образец выдерживают в течение ночи на воздухе при приблизительно 32° С, RH 100%.

Испытание на скорость прохождения водяных паров

Скорости прохождения водяных паров (WVTR) определяют с использованием процедуры, описанной в пат. США №4862730, с использованием ацетата калия в качестве соли и вспененного ПТФЭ с открытыми порами как водонепроницаемой паропроницаемой мембраны. Указанные мембраны номинально имеют пористость 75-80% и толщину приблизительно 0,04 мм. В окружающей среде поддерживают относительную влажность 50% и температуру 23° С.

Испытание на проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида

Для испытания на химическую

проницаемость и анализа приспособаблюают (1) методику "Испытание на сорбционную и реакционную способность воздухопроницаемых и полупроницаемых сорбентов", описанную в U.S. Army Test and Evaluation Command, Test Operating Procedure 8-2-501 (March 1997) и в (2) Laboratory Methods for Evaluating Protective Clothing Systems Against Chemical Agents, CRDC-SP-84010 (June 1984). Испытания проводили в Geomet Technologies, Inc., Гайтерсбург, Мэриленд. Описание прибора и условий эксперимента приводится далее.

Проницаемость определяют с использованием оборудования, состоящего из ряда испытательных ячеек, в которые помещают образцы пленки или ламината. Кроме того, после сборки все помещают в камеру искусственного климата, в которой температуру регулируют на уровне 32° С. Каждая ячейка состоит из верхней и нижней секций, обычно называемых верхней и нижней камерой. Обе половины ячейки снабжают входными и выходными каналами для возможности движения потоков газов через ячейку и по поверхности образца. Температуру таких газовых потоков регулируют на уровне 32° С. Относительную влажность таких газовых потоков регулируют до определенных величин, которые подробно будут описаны далее. Номинально в поток воздуха в верхней камере вводят 0,33 мкг/см³ бис-2-хлорэтилсульфида (химическое строение Cl-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-Cl), названного "2CES", и пропускают через испытываемый образец в верхней камере, где испытывают образец. В нижней камере перемещается поток чистого воздуха. Пары 2CES, проникшие через образец, перемещаются в воздушный поток в нижней камере и далее захватываются твердыми поглотителями и в жидкостном импинжере.

Площадь, подвергаемая воздействию при испытании с 2CES, составляет 10 см². Ячейку снабжают достаточным количеством колец, пластин, зажимов и уплотнителей для прочной установки образца и предупреждения просачивания или из ячейки или между половинами ячейки. Все собранные ячейки перед испытанием опрессовывают и проверяют на пропускание. Конструкция ячейки представляет собой конструкцию, показанную на фигуре 2.7 в Laboratory Methods for Evaluating Protective Clothing Systems Against Chemical Agents, CRDC-SP-84010.

После завершения загрузки образцов в ячейки в камере искусственного климата все образцы выдерживают в течение двух часов при 32° С и относительной влажности 50%. Подачу 2CES начинают сразу же после двухчасового периода начальной выдержки. Равновесие при воздействии подаваемого 2CES достигается путем прогона в течение двух часов перед сбором для анализа проникшего 2CES. После указанного периода равновесия начинают собирать для анализа проникший 2CES и продолжают это делать в течение трех часов в определенных условиях относительной влажности и температуры. Среды с агентами для обнаружения извлекают для анализа по окончании трехчасового периода. Твердый сорбент и жидкость из импинжера анализируют методами колориметрии/флуорометрии,

описанными в ссылках, указанных выше. Данные по проницаемости приводят в единицах мкг/см² для каждого образца в каждый промежуток времени трехчасового испытания. По этим результатам получают скорость прорыва или течения 2CES, которую указывают в мкг/см²/с. Затем определяют проницаемость как отношение полученной скорости течения к концентрации вредного вещества и приводят в единицах см/с. Разрешение и нижний предел обнаружения при данном испытании составляет 2.79E-05 см/с.

Испытание на сопротивление потоку воздуха по Gurley

Сопротивление прохождению воздушного потока через указанные материалы оценивают с помощью денсометра Gurley (ASTM D726-58), изготовляемого W. & L.E. Gurley & Sons, с использованием стандартного давящего цилиндра, 100 см³ воздуха, и размера проходного сечения дросселя один квадратный дюйм (6,45 см²). Результаты приводятся в значениях времени в секундах, требуемого для прохождения 100 см³ воздуха через один квадратный дюйм (6,45 см²) испытываемого материала при перепаде давления через образец 4,88 дюймов водяного столба (12,395 см).

Мягкость: Handle-O-Meter

Легкость сгибания материала, а также подверженность разрыву оценивают с использованием Handle-O-Meter, модель №211-5, изготовленного Thwing-Albert Instrument Co., Пенсильвания. Этот прибор заставляет образец изгибаться через зазор в плоской платформе и измеряет необходимое усилие. В данном случае для оценки используют 1000-граммовый брус, и образцы испытывают в условиях относительной влажности 65% и температуры 23° С. Зазор устанавливают величиной 0,25 дюйма (0,635 см). Используемые образцы имеют длину 3 дюйма (7,62 см) и ширину 1 дюйм (2,54 см), и испытывают их так, что образец по длине ориентируется перпендикулярно поперечнику зазора с 1 дюймом (2,54 см) на одной стороне зазора. Результат или хэнд приводят как максимальное усилие, необходимое для изгибания и проталкивания 1 дюйма (2,54 см) образца через зазор. Образец испытывают с каждой его стороны в разных участках и определяют среднее значение, представляющее хэнд материала. Для материалов, физические свойства которых могут существенно различаться в зависимости от их ориентации (например, тканые материалы), берут дополнительный образец с ориентацией с поворотом на 90 градусов относительно первого образца, проводят оценку, результаты усредняют и получают хэнд такого материала.

Пример 1

Получают образец с использованием метода, описанного в разделе "Полиаминополимер с субстратами: процедура А", на основе смеси, содержащей 55 мас.% полиэтиленимина Lupasol PR 8515 и 45 мас.% эпоксисоединения Araldite GY285. Нанесенное покрытие составляет приблизительно 18 г/м². Затем часть такого материала обрабатывают, как описывается в разделе "Введение групп амин-кислота: процедура А", с использованием 1 мас.%

водного раствора серной кислоты. Оценивают скорость прохождения паров воды и проницаемость для 2CES.

	WVTR (г/(м ² ·сутки))	Проницаемость при rh 80% (см/с)
Без групп амин-кислота, образованных с H ₂ SO ₄	6640	5,81E-04
С группами амин-кислота, образованных с H ₂ SO ₄ - относительная влажность	11941	8,71E-05

Образец, содержащий группы амин-кислота, образованные с серной кислотой, показывает увеличение влагопроницаемости в 1,80 раз и снижение проницаемости для 2CES при относительной влажности 80% относительно образца без групп амин-кислота в 6,67 раз. Это является примером достижения улучшенной защиты даже при высокой относительной влажности в сочетании с улучшенной воздухопроницаемостью. Проницаемость для 2CES при относительной влажности 50% находится на уровне или ниже нижнего предела обнаружения для обоих образцов.

Пример 2

Образец получают так, как описывается в разделе "Полиаминополимер с субстратами: процедура В", на основе смеси, содержащей 65 мас.% полиэтиленimina и 35 мас.% эпоксисоединения. Полученное покрытие составляет приблизительно 16 г/м². Затем часть такого материала обрабатывают, как описывается в разделе "Введение групп амин-кислота: процедура В", с использованием 0,59 г 85%-ного водного раствора фосфорной кислоты. Оценивают скорость прохождения паров воды и проницаемость для 2CES.

	WVTR (г/(м ² ·сутки))	Проницаемость при rh 80% (см/с)
Без групп амин-кислота, образованных с H ₂ SO ₄	14813	3,62E-03
С группами амин-кислота, образованных с H ₂ SO ₄	10443	5,61E-05

Образец, содержащий группы амин-кислота, образованные с фосфорной кислотой, сохраняет приблизительно 70% влагопроницаемости образца без групп амин-кислота, в то время как снижение проницаемости для 2CES относительно образца без групп амин-кислота составляет менее 1,5%. Это является примером, показывающим существенное улучшение защиты даже при высокой относительной влажности при значительно меньшем компромиссе с воздухопроницаемостью. Проницаемость для 2CES при относительной влажности 50% находится на уровне или ниже нижнего предела обнаружения для обоих образцов.

Пример 3

Соединяют 56 г пентаэтиленгексамина с 40 г диметилфталата (оба соединения получены от Aldrich Chemical Company, Inc., Висконсин). Смесь перемешивают в течение четырех часов при приблизительно 60° С. Полученную композицию используют так, как описывается в разделе "Полиаминополимер с субстратами: процедура А", где 40 г композиции смешивают с 28 г простого неопентилдиглицидилового эфира Heloxy 68, полученного от Shell Chemical Company, Нью-Джерси. Масса нанесенного покрытия составляет приблизительно 39 г/м². Затем часть такого материала модифицируют так, как описывается в разделе "Введение групп амин-кислота: процедура С", с использованием 6 г IPA и 12 г (2 мас.%)

водного раствора серной кислоты. Оценивают скорость прохождения паров воды и проницаемость для 2CES.

	WVTR (г/(м ² ·сутки))	Проницаемость при rh 80% (см/с)
Без групп амин-кислота, образованных с H ₂ SO ₄	6531	4,16E-03
С группами амин-кислота, образованных с H ₂ SO ₄	14646	1,78E-03

Образец, содержащий группы амин-кислота, образованные с серной кислотой, показывает увеличение в 2,24 раза влагопроницаемости и снижение в 2,34 раза проницаемости для 2CES при относительной влажности 80% относительно образца без групп амин-кислота. Это является другим примером, демонстрирующим достижение улучшенной защиты одновременно с улучшенной воздухопроницаемостью. Проницаемость для 2CES при относительной влажности 50% находится на уровне или ниже нижнего предела обнаружения для обоих образцов.

Пример 4

Образец получают так, как описывается в разделе "Поли-аминополимер с субстратами: процедура А", на основе смеси, содержащей 50 мас.% полипропиленimina Astramol (AM)16, полученного от DSM Fine Chemicals, Нидерланды, и 50 мас.% эпокси-бисфенола F Araldite GY285. Масса полученного покрытия составляет приблизительно 23 г/м². Затем к противоположным частям полученного материала присоединяют 37,4 г/м² (1,1 унц/ярд²) полиэфирного трикотажного полотна и 102,0 г/м² (3,0 унц/ярд²) нейлонового гладкого тканого материала, используя реакционноспособный плавящийся при нагревании адгезив Rapidex™ HL-9588-X от H.B. Fuller, нанося его отдельными каплями. Со стороны трикотажа адгезив занимает приблизительно 44% площади, а со стороны тканого материала адгезив занимает приблизительно 30% площади. Затем часть такого ламината обрабатывают так, как описывается в разделе "Введение групп амин-кислота: процедура С", с использованием 9 г IPA и 16 г (2 мас.%) водного раствора серной кислоты. Оценивают скорость прохождения паров воды и проницаемость для 2CES.

	WVTR (г/(м ² ·сутки))	Проницаемость при rh 80% (см/с)
Без групп амин-кислота, образованных с H ₂ SO ₄	562	5,58E-05
С группами амин-кислота, образованных с H ₂ SO ₄	7182	8,37E-05

Образец, содержащий группы амин-кислота, образованные с серной кислотой, показывает увеличение влагопроницаемости в 4,60 раз. Оба образца показывают относительно низкую проницаемость для 2CES при относительной влажности 80%, причем образец с группами амин-кислота показывает только 1,5-кратное повышение проницаемости для 2CES относительно образца без групп амин-кислота. Проницаемость для 2CES при относительной влажности 50% находится на уровне или ниже нижнего предела обнаружения для обоих образцов.

Пример 5

Образец получают так, как описывается в разделе "Полиаминополимер с субстратами: процедура В", на основе смеси, содержащей 55 мас.% полиэтиленimina и 45 мас.% эпоксисоединения. Масса полученного

покрытия составляет приблизительно 18 г/м². Затем часть такого материала модифицируют так, как описывается в разделе "Введение групп амин-кислота: процедура В", с использованием 0,17 г серной кислоты. Другую часть полученного материала модифицируют по такой же процедуре 0,26 г серной кислоты. Оценивают скорость прохождения паров воды и проницаемость для 2CES.

WVTR (г/(м ² ·сутки))	Проницаемость при pH 8,0 (см/с)
Без групп амин-кислота, образованных с H ₂ SO ₄	6914
С группами амин-кислота, образованными с 0,17 г H ₂ SO ₄	10386
С группами амин-кислота, образованными с 0,26 г H ₂ SO ₄	13540

Образцы показывают увеличение скорости прохождения паров воды при повышении уровня модификации серной кислотой, причем в то же время показывают меньшее повышение проницаемости для 2CES. Проницаемость для 2CES при относительной влажности 50% находится на уровне или ниже нижнего предела обнаружения для обоих образцов.

Пример 6

Образец материала, полученного в примере 5, без включения групп амин-кислота, модифицируют так, как описывается в разделе "Включение групп амин-кислота: процедура В", с использованием 0,34 г лимонной кислоты. Оценивают скорость прохождения паров воды и проницаемость для 2CES.

WVTR (г/(м ² ·сутки))	Проницаемость при pH 8,0 (см/с)
Без групп амин-кислота, образованных лимонной к-той	6914
С группами амин-кислота, образованных лимонной к-той	9708

Образец, содержащий группы амин-кислота, образованные с лимонной кислотой, показывает увеличение в 1,26 раз скорости прохождения паров воды и снижение в 1,67 раз проницаемости для 2CES при относительной влажности 80% относительно образца без групп амин-кислота.

Пример 7

Свободное основание - поливиниламин (20 г) от Air Products and Chemicals, Inc., Industrial Chemicals Division, Пенсильвания, с молекулярной массой, указанной в пределах 30000-60000, и содержанием твердых веществ 25% смешивают вручную с 8 г (25 мас.%) водного раствора серной кислоты, 1 г (25%) водного раствора гидрата сульфата алюминия (полученного от Aldrich) и 0,5 г трис(2,3-эпоксипропил)изоцианурата (полученного от Aldrich). Сразу же после тщательного перемешивания смесь наливают на гладкую ткань из нейлонового волокна 0,1088 г/м² микроденье (3,2 унций на квадратный ярд микроденье), полученную от Miliken, используя планку для отливания пленок длиной 20 мил. Планкой проводят попеременно тканевого субстрата несколько раз для получения гладкого и однородного покрытия. Затем все отверждают горячим воздухом в конвекционной сушилке при 150 °С в течение 15 минут. Затем образец выдерживают в течение ночи при приблизительно 32 °С и относительной влажности 100%. Масса покрытия составляет приблизительно 140 г/м². Измеряют скорость

прохождения паров воды, которая составляет 15406 г/(м²·сутки), и измеряют проницаемость для 2CES, которая составляет 8,37E-05 см/с при относительной влажности 80%, что демонстрирует хорошие защитные свойства и воздухопроницаемость. Проницаемость для 2CES при относительной влажности 50% находится на уровне или ниже нижнего предела обнаружения для обоих образцов.

Пример 8

Получают образец с использованием метода, описанного в разделе "Полиаминополимер с субстратами: процедура А", на основе смеси, содержащей 55 мас.% полиэтиленимина Lupasol PR 8515 и 45 мас.% эпоксисбисфенола F Araldite GY285. Масса нанесенного покрытия составляет приблизительно 18 г/м². Затем часть такого материала модифицируют так, как описывается в разделе "Введение групп амин-кислота: процедура А", с использованием 0,75 мас.% соляной кислоты. Определяют скорость прохождения паров воды, которая составляет 27109 г/(м²·сутки), что указывает на исключительно высокую воздухопроницаемость. Определяют проницаемость для 2CES, которая составляет 5,86E-03 см/с при относительной влажности 80%. Проницаемость для 2CES при относительной влажности 50% находится на уровне или ниже нижнего предела обнаружения.

Хэнд образцов из всех примеров составляет менее 250, и образцы не рвутся или не получают иных видимых повреждений после оценки хэнда с помощью Handle-O-Meter. Кроме того, все образцы имеют величины Gurley значительно выше 5 секунд.

Формула изобретения:

1. Химическое защитное покрытие для защиты от вредных или опасных химических веществ, включающее избирательно проницаемый слой, содержащее полиаминополимер, где по меньшей мере 10% аминогрупп полиаминополимера являются группами амин - кислота, где кислотные составляющие указанных групп амин - кислота имеют рK_a менее 6,4; и имеющее скорость прохождения паров воды по меньшей мере 2000 г/(м²·сутки) и проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида 0,02 см/с или менее при относительной влажности 80%.
2. Защитное покрытие по п.1, где полиаминополимер содержит по меньшей мере 6,5 миллиэквивалентов амина на грамм.
3. Защитное покрытие по п.1, где защитное покрытие является мягким с хэндом 1000 или менее без существенного повреждения после оценки хэнда.
4. Защитное покрытие по п.1, в котором полиаминополимер содержит полиалкиламин.
5. Защитное покрытие по п.1, в котором полиаминополимер содержит полиалкиленамин.
6. Защитное покрытие по п.1, в котором слой полиаминополимера имеет толщину от 5 до 100 мкм.
7. Защитное покрытие по п.1, в котором по меньшей мере 25% аминогрупп полиаминополимера являются группами амин - кислота, где кислотная составляющая

указанных групп имеет pK_a 5,0 или менее.

8. Защитное покрытие по п.1, в котором полиаминополимер является сшитым.

9. Химическое защитное покрытие, содержащее избирательно проницаемый лист композита, состоящего из по меньшей мере одного влагопроницаемого субстрата и полиаминополимера, где по меньшей мере 10% аминогрупп полиаминополимера являются группами амин - кислота, где кислотные составляющие указанных групп амин - кислота имеют pK_a менее 6,4, а указанный полиаминополимер образует, по существу, непрерывный слой, располагающийся, по существу, на поверхности указанного субстрата.

10. Защитное покрытие по п.9, которое имеет скорость прохождения паров воды по меньшей мере $2000 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$ и проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида $0,02 \text{ см}/\text{с}$ или менее при относительной влажности 80%.

11. Химическое защитное покрытие, содержащее избирательно проницаемый лист композита, состоящего из по меньшей мере одного влагопроницаемого субстрата с открытыми порами и полиаминополимера, где по меньшей мере 10% аминогрупп полиаминополимера являются группами амин - кислота, где кислотные составляющие указанных групп амин - кислота имеют pK_a менее 6,4, а указанный полиаминополимер образует, по существу, непрерывный слой, располагающийся по меньшей мере частично в указанном субстрате с открытыми порами.

12. Защитное покрытие по п.11, которое имеет скорость прохождения паров воды по меньшей мере $2000 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$ и проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида $0,02 \text{ см}/\text{с}$ или менее при относительной влажности 80%.

13. Защитное покрытие по п.10 или 12, где полиаминополимер содержит по меньшей мере 6,5 миллиэквивалентов амина на грамм.

14. Защитное покрытие по п.10 или 12, где защитное покрытие является мягким с хэндом 1000 или менее без существенного повреждения после оценки хэнда.

15. Защитное покрытие по п.10 или 12, в котором полиаминополимер содержит полиалкиламин.

16. Защитное покрытие по п.10 или 12, в котором полиаминополимер содержит полиалкилениамин.

17. Защитное покрытие по п.10 или 12, в котором полиаминополимер в листе композита имеет толщину от 5 до 100 мкм.

18. Защитное покрытие по п.10 или 12, в котором проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида составляет $0,002 \text{ см}/\text{с}$ или менее при относительной влажности 80%.

19. Защитное покрытие по п.10 или 12, в котором по меньшей мере 25% аминогрупп полиаминополимера являются группами амин - кислота, где кислотная составляющая указанных групп имеет pK_a 5,0 или менее.

20. Защитное покрытие по п.10 или 12, в котором полиаминополимер является сшитым.

21. Защитное покрытие по п.14, которое представляет собой ламинат, содержащий по меньшей мере один слой ткани.

22. Защитное покрытие по п.10, в котором субстрат имеет открытые поры.

23. Защитное покрытие по п.10, в котором субстрат имеет закрытые поры.

24. Защитное покрытие по п.10, в котором субстрат, по существу, не содержит пустот.

25. Защитное покрытие по п.12, в котором субстрат с открытыми порами представляет собой вспененный (политетрафторэтилен) ПТФЭ.

26. Защитное покрытие по п.18, в котором скорость прохождения паров воды составляет по меньшей мере $4000 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$.

27. Защитное покрытие по п.26, в котором проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида составляет $0,0002 \text{ см}/\text{с}$ или менее при относительной влажности 80%.

28. Предмет одежды, содержащий защитное покрытие по п.14.

29. Предмет одежды по п.28, содержащий ламинат по п.21.

30. Мягкое химическое защитное покрытие, которое включает избирательно проницаемый лист композита, содержащий два влагопроницаемых субстрата с открытыми порами из вспененного ПТФЭ и полиаминополимер, где по меньшей мере 10% аминогрупп полиаминополимера являются группами амин - кислота, кислотная составляющая указанных групп амин - кислота представляет собой H_2SO_4 , а где указанный полиаминополимер состоит из полиалкиленимина и образует, по существу, непрерывный слой, располагающийся между указанными субстратами, причем по меньшей мере часть полиаминополимера располагается в каждом субстрате, при этом химическое защитное покрытие имеет скорость прохождения паров воды по меньшей мере $2000 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$ и проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида $0,02 \text{ см}/\text{с}$ или менее при относительной влажности 80%.

31. Защитное покрытие по п.30, имеющее скорость прохождения паров воды по меньшей мере $4000 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$ и проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида $0,002 \text{ см}/\text{с}$ или менее при относительной влажности 80%.

32. Защитное покрытие по п.31, имеющее проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида $0,0002 \text{ см}/\text{с}$ или менее при относительной влажности 80%.

33. Защитное покрытие по п.30, в котором полиалкиленимин представляет собой полиэтиленимин.

34. Защитное покрытие по п.30, в котором полиаминополимер является сшитым.

35. Защитное покрытие по п.34, в котором сшивание представляет собой образование оксидных связей.

36. Защитное покрытие по п.30, в котором по меньшей мере 25% аминогрупп полиаминополимера являются группами амин - кислота.

37. Защитное покрытие по п.36, в котором по меньшей мере 40% аминогрупп полиаминополимера являются группами амин - кислота.

38. Защитное покрытие по п.30, представляющее собой ламинат, содержащий по меньшей мере один слой ткани.

39. Защитное покрытие по п.30 или 38, имеющее хэнд 250 или менее при отсутствии

существенного повреждения после оценки хэнда.

40. Предмет одежды, содержащий защитное покрытие по п.39.

41. Мягкое химическое защитное покрытие, включающее избирательно проницаемый лист композита, содержащий по меньшей мере один влагопроницаемый субстрат с открытыми порами и полиаминополимер, в котором по меньшей мере 25% аминогрупп полиаминополимера являются группами амин - кислота, где кислотная составляющая указанных групп амин - кислота имеют pK_a 5 или менее; где указанный полиаминополимер образует, по существу, непрерывный слой, причем по меньшей мере часть полиаминополимера располагается в указанном субстрате с открытыми порами, при этом химическое защитное покрытие имеет скорость прохождения паров воды по меньшей мере 2000 г/(м². сутки) и проницаемость для бис-2-хлорэтилсульфида 0,002 см/с или менее при относительной влажности 80%.

42. Защитное покрытие по п.41, в котором полиаминополимер состоит из полиалкиленимина и имеет по меньшей мере 6,5 миллиэквивалентов амина на грамм.

43. Защитное покрытие по п.41, в котором группы амин - кислота включают кислотные составляющие, являющиеся многоосновными.

44. Защитное покрытие по п.41, в котором полиаминополимер является сшитым.

45. Защитное покрытие по п.41, в котором избирательно проницаемый лист композита

содержит второй влагопроницаемый субстрат с открытыми порами, где полиаминополимер содержится между двумя субстратами, причем часть его располагается в каждом субстрате.

5 46. Защитное покрытие по п.41, в котором избирательно проницаемый лист композита содержит второй влагопроницаемый субстрат с закрытыми порами, где полиаминополимер содержится между двумя субстратами.

10 47. Защитное покрытие по п.41, в котором избирательно проницаемый лист композита содержит второй влагопроницаемый субстрат, по существу, не содержащий пустот, где полиаминополимер содержится между двумя субстратами.

15 48. Защитное покрытие по п.41, в котором субстрат с открытыми порами представляет собой вспененный ПТФЭ с открытыми порами.

20 49. Защитное покрытие по п.45, в котором второй субстрат с открытыми порами представляет собой вспененный ПТФЭ с открытыми порами.

50. Защитное покрытие по п.46 или 47, в котором второй субстрат состоит из простого полиэфира.

25 51. Защитное покрытие по п.41, представляющее собой ламинат, содержащий по меньшей мере один слой ткани.

52. Защитное покрытие по п.41 или 51, имеющее хэнд 1000 или менее при отсутствии существенного повреждения после оценки хэнда.

30 53. Предмет одежды, содержащий защитное покрытие по п.52.

35

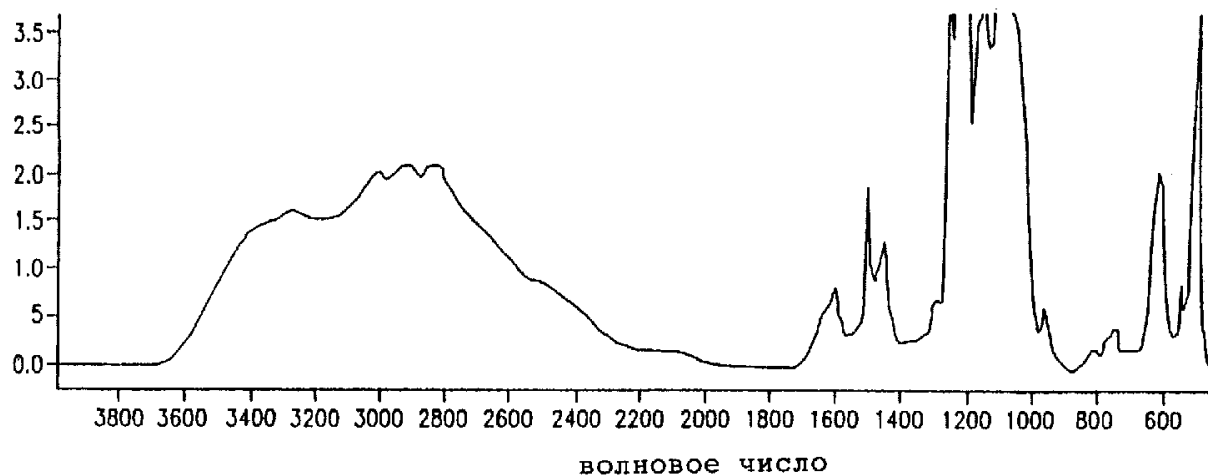
40

45

50

55

60



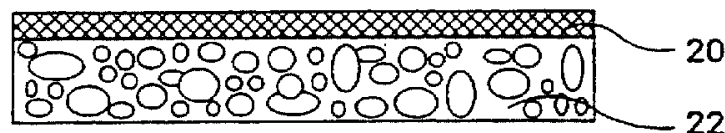
Фиг.2



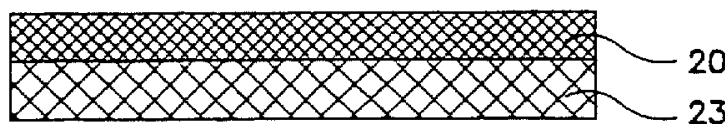
Фиг.3



Фиг.4



Фиг.5



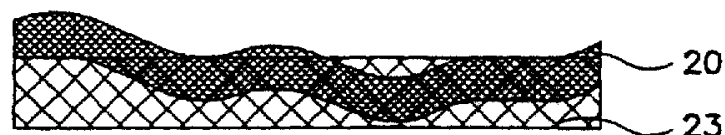
Фиг.6



Фиг.7



Фиг.8



Фиг.9



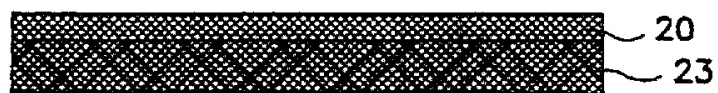
Фиг.10



Фиг.11



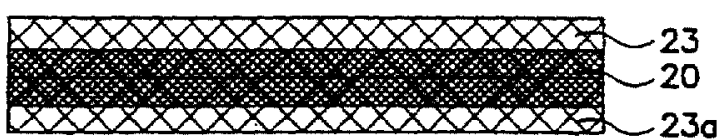
Фиг.12



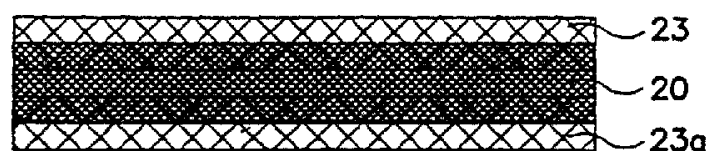
Фиг.13



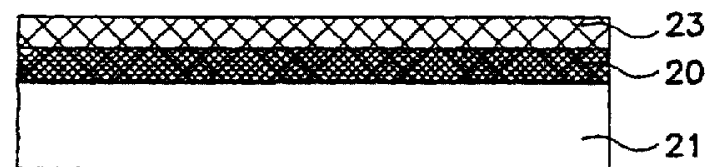
Фиг.14



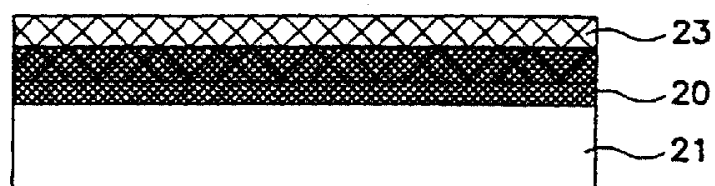
Фиг.15



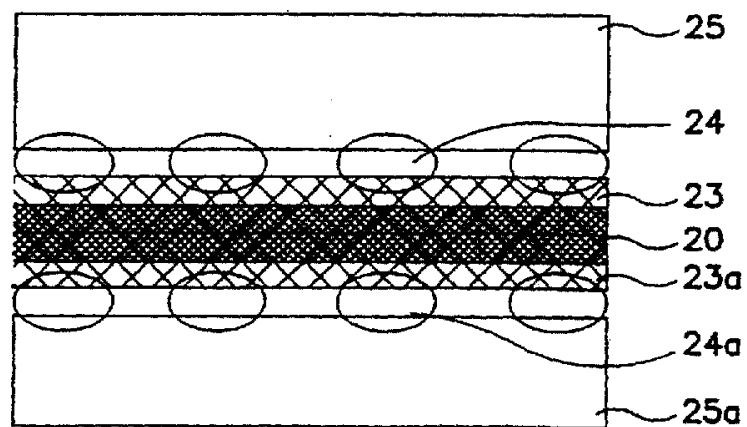
Фиг.16



Фиг.17



Фиг.18



Фиг.19