



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 17 329 T2** 2005.05.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 154 841 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 17 329.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/18870**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 945 096.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/47313**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.08.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **17.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.05.2005**

(51) Int Cl.7: **B01D 67/00**
B01D 71/36, D06M 15/277

(30) Unionspriorität:
249519 12.02.1999 US

(73) Patentinhaber:
BHA Technologies, Inc., Kansas City, Mont., US

(74) Vertreter:
**Stoffregen, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
63450 Hanau**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**KLARE, J., Robert, Oxford, US; CHUBIN, E., David,
Overland Park, US**

(54) Bezeichnung: **PORÖSE KOMPOSITMEMBRAN UND EIN VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG EINER MEMBRAN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf eine Membran und ein Verfahren zur Herstellung der Membran. Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere auf eine poröse Membran, die einen Überzug aufweist, um der Membran oleophobe Eigenschaften zu verleihen, und auf ein Verfahren zum Überziehen der Membran.

Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Verschiedene bekannte technische Stoffe eignen sich zur Verwendung bei anspruchsvollen Anwendungen. Beispiele für solche anspruchsvollen Anwendungen umfassen Filterelemente, Oberbekleidung, Zelte, Schlafsäcke, Schutzkleidung, Reinraumkleidung, Operationstücher, Operationskittel und andere Arten von Barriere-Kleidung. Die bekannten Stoffe enthalten oft eine Folie oder Membran, um den Stoff-Verwender vor einem äußeren Zustand oder einer äußeren Umgebung zu schützen und/oder die äußere Umgebung vor einer Kontamination durch den Verwender zu schützen. Die Folie oder Membran kann aus jedem geeigneten Material hergestellt, von jeder geeigneten Struktur und Art sein.

[0003] Ein bekanntes Material für die Membran, das sich als besonders geeignet für solche anspruchsvollen Anwendungen erwiesen hat, besteht aus einem expandierten Polytetrafluorethylen(ePTFE)-Material. Die ePTFE-Membran ist typischerweise an wenigstens ein geeignetes Material wie einen Träger- oder Außenstoff laminiert. Das resultierende Laminat aus Membran und Stoff kann dann zur Erzeugung mannigfacher Endprodukte verwendet werden, um die Anforderungen der speziellen Anwendung zu erfüllen.

[0004] Es ist bekannt, dass eine ePTFE-Membran luft- und wasserdampfdurchlässig, jedoch bei mäßigen Drücken wind- und flüssigkeitsfest ist. Allerdings neigt die ePTFE-Membran dazu, Öle und bestimmte Schmutzstoffe wie in Schweiß enthaltene Körperöle, Fettstoffe oder detergensähnliche Schmutzstoffe aufzunehmen. Wenn die ePTFE-Membran durch Absorption von Ölen oder anderen Schmutzstoffen verunreinigt wird, kann es sein, dass die Membran nicht länger wirksam einer Flüssigkeitsdurchdringung widersteht.

[0005] Eine bekannte Methode, um eine ePTFE-Membran widerstandsfähig gegen eine Verschmutzung durch Absorption von Ölen oder Schmutzstoffen zu machen, beinhaltet das Auf- bzw. Einbringen einer Polyurethanschicht auf oder teilweise in die ePTFE-Membran, wie dies in der US-A-4,194,041 offenbart ist. Eine Membran mit einer Polyurethanschicht weist waschfeste öl- und schmutzstoffabweisende Eigenschaften und relativ hohe Wasserdampfdurchlässigkeitswerte auf. Luft mag jedoch nicht frei durch die Polyurethanschicht permeieren. Es ist bekannt, dass ein gewisser Grad an Luftdurchlässigkeit wünschenswert ist, um das Wohlbefinden des Benutzers zu erhöhen.

[0006] Eine andere bekannte Methode ist das Überziehen von Oberflächen, welche die Poren in der Membran definieren, mit einem Fluoracrylat-Monomer, wie dies in der US-A-5,156,780 offenbart ist, und die anschließende Polymerisation. Das Monomer wird in situ polymerisiert, um die porendefinierenden Oberflächen in der Membran zu überziehen. Diese Methode liefert eine Membran, die einigermaßen luftdurchlässig und widerstandsfähig gegen eine Absorption von Ölen und Schmutzstoffen ist. Jedoch erfordert diese Methode einen Polymerisationsstarter zur Verleihung der gewünschten oleophoben Eigenschaften sowie eine spezialisierte Monomer-Zusammensetzung. Diese Methode erfordert außerdem relativ teure Anlagen und Materialien wie z. B. eine Ultraviolett-Aushärtungsstation und eine fast sauerstofffreie oder inerte Atmosphäre, um das Monomer weiterzuverarbeiten und zu polymerisieren, sobald es auf die Membran aufgebracht ist. Überdies erfordert diese Methode Lösungsmittel, die umweltschädigend sein können.

[0007] Eine noch andere bekannte Methode ist das Überziehen einer mikroporösen Membran mit einem organischen Polymer, das periodisch wiederkehrende fluorierte organische Seitenketten aufweist, wie dies in der US-A-5,539,072 offenbart ist. Das Polymer wird in einer wässrigen Dispersion auf die Membran aufgebracht. Die Dispersion weist eine relativ geringe Teilchengröße in Bereich von 0,01 bis 0,10 µm auf, so dass die Teilchen in Poren in der Membran eintreten können. Bei dieser Methode wird ein relativ teures Fluortensid verwendet. Das Fluortensid wird in Mengen verwendet, deren vollständige Entfernung aus der Membran schwierig sein kann.

[0008] Somit besteht ein Bedarf an der Bereitstellung einer Membran, die luftdurchlässig, wasserdampfdurchlässig, wind- und flüssigkeitsfest ist, dauerhaft einer Absorption von Ölen und gewissen Schmutzstoffen widersteht, relativ kostengünstig und einfach herzustellen ist, aus leicht erhältlichen Materialien besteht und keine relativ teuren Anlagen oder Verfahren erfordert.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung ist auf Folienmaterial gerichtet, das wasserdampfdurchlässig, luftdurchlässig, wind- und flüssigkeitsfest und widerstandsfähig gegen eine Verschmutzung durch Absorption von Ölen und Schmutzstoffen ist. Das Folienmaterial der vorliegenden Erfindung kann in Form zahlreicher Strukturen vorliegen, zum Beispiel als ein laminiertes Stoff, der einen Träger- oder Außenstoff umfasst, welcher an eine die vorliegende Erfindung verkörpernde Verbundmembran laminiert ist, oder lediglich als Verbundmembran. Die vorliegende Erfindung ist außerdem auf ein Verfahren zum Überziehen der Membran gerichtet.

[0010] Die Verbundmembran, welche die vorliegende Erfindung verkörpert, ist relativ kostengünstig und einfach herzustellen, besteht aus leicht erhältlichen Materialien und erfordert keine relativ teuren Anlagen oder komplizierten Verfahren. Die Verbundmembran, welche die vorliegende Erfindung verkörpert, umfasst eine Membran mit einer Struktur aus Knoten, die durch Fibrillen verbunden sind. Oberflächen der Knoten und Fibrillen definieren eine Vielzahl durchgängiger Poren, die sich zwischen Hauptseiten der Membran durch die Membran erstrecken. Die Membran ist wasserdampfdurchlässig, luftdurchlässig, wind- und flüssigkeitsfest und aus einem Material hergestellt, das dazu neigt, Öle und gewisse Schmutzstoffe zu absorbieren. Auf Oberflächen der Knoten und Fibrillen, welche Poren in der Membran definieren, ist ein Überzug aufgebracht. Der Überzug umfasst ein Perfluoralkyl-Acryl-Copolymer. Der oleophobe Fluorpolymer-Überzug wird auf Oberflächen der Knoten und Fibrillen koalesziert, um öl- und schmutzstoffabweisende Eigenschaften zu verleihen, ohne die Poren in der Membran völlig zu verstopfen.

[0011] Die Membran ist vorzugsweise aus expandiertem Polytetrafluorethylen hergestellt.

[0012] Das Verfahren zur Behandlung einer Membran gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst die Schritte des Bereitstellens einer Membran mit Oberflächen, die eine Vielzahl von Poren definieren, welche sich durch die Membran erstrecken. Es wird eine Emulsion eines oleophoben Fluorpolymers, z. B. eines Polymers auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten, bereitgestellt. Die Emulsion wird mit einem wassermischbaren Netzmittel verdünnt. Die verdünnte Emulsion benetzt Oberflächen, welche Poren in der Membran definieren. Das Netzmittel wird entfernt. Oleophobe Fluorpolymer-Festkörper in der Emulsion werden auf Oberflächen der Knoten und Fibrillen der Membran koalesziert, um die Membran widerstandsfähig gegen eine Verschmutzung durch Absorption von Ölen und Schmutzstoffen zu machen, ohne die Poren völlig zu verstopfen.

[0013] Der Schritt des Bereitstellens einer Membran umfasst vorzugsweise das Bereitstellen einer mikroporösen Membran aus expandiertem Polytetrafluorethylen. Der Schritt des Bereitstellens einer Emulsion eines oleophoben Fluorpolymers umfasst das Bereitstellen einer Emulsion eines Polymers auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten.

[0014] Der Schritt des Bereitstellens einer Emulsion eines Polymers auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten umfasst das Bereitstellen eines Perfluoralkyl-Acryl-Copolymers. Der Schritt des Bereitstellens eines Perfluoralkyl-Acryl-Copolymers umfasst das Bereitstellen einer wassermischbaren Emulsion von Perfluoralkyl-Acryl-Copolymer-Festkörpern in einem wassermischbaren Lösungsmittel. Der Koaleszenzschritt umfasst das Erwärmen der behandelten Membran.

[0015] Der Verdünnungsschritt umfasst das Verdünnen der Emulsion von oleophobem Fluorpolymer mit einem wassermischbaren Netzmittel. Der Verdünnungsschritt umfasst das Verdünnen der Emulsion mit einem Verhältnis von wassermischbarem Netzmittel zu Emulsion in einem Bereich von etwa 1 : 5 bis 20 : 1. Die verdünnte Emulsion besitzt Eigenschaften hinsichtlich der Oberflächenspannung und des relativen Kontaktwinkels, welche es der verdünnten Emulsion ermöglichen, die Membran zu benetzen und Oberflächen zu überziehen, welche die Poren in der Membran definieren. Der Verdünnungsschritt beinhaltet außerdem das Verdünnen der Emulsion in einer Substanz, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethanol, Isopropylalkohol, Methanol, n-Propanol, n-Butanol, N,N-Dimethylformamid, Methylethylketon und wasserlöslichen Glykolethern der E- und P-Reihe.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0016] Weitere Merkmale der vorliegenden Erfindung werden Fachleuten auf dem Gebiet, auf das sich die vorliegende Erfindung bezieht, durch das Lesen der folgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen ersichtlich werden, wobei:

[0017] [Fig. 1](#) eine schematische Schnittansicht eines laminierten Stoffes ist, der eine die vorliegende Erfindung verkörpernde Verbundmembran umfasst;

[0018] [Fig. 2](#) eine vergrößerte schematische Draufsicht auf einen Teil der in [Fig. 1](#) dargestellten Membran, gesehen etwa entlang der Linie 2-2 in [Fig. 1](#), ist;

[0019] [Fig. 3](#) eine stark vergrößerte schematische Schnittansicht eines Teils der Membran in [Fig. 2](#) ist, welche einen Überzug darstellt, der auf Oberflächen von Knoten und Fibrillen aufgebracht ist, die Poren in der Membran definieren;

[0020] [Fig. 4](#) eine schematische Darstellung der Beziehung zwischen einem flüssigen Tropfen und einem Festkörper ist;

[0021] [Fig. 5](#) eine schematische Ansicht einer Anlage ist, die beim Verfahren zum Überziehen der Membran gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird;

[0022] [Fig. 6](#) eine REM-Aufnahme einer Membran vor dem Aufbringen des Überzugs ist; und

[0023] [Fig. 7](#) eine REM-Aufnahme einer Membran nach dem Überziehen gemäß der vorliegenden Erfindung ist.

Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform

[0024] Laminiertes Stoff **10** ([Fig. 1](#)), der eine Verbundmembran **12** umfasst, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, ist wind- und flüssigkeitsfest, wasserdampfdurchlässig und luftdurchlässig. Der laminierte Stoff **10** ist widerstandsfähig gegen eine Verschmutzung durch Absorption von Ölen und bestimmten Schmutzstoffen wie Körperölen, Fettstoffen, detergensähnlichen Schmutzstoffen oder Schweiß, der Komponenten auf Ölbasis enthält. Der laminierte Stoff **10** umfasst auch eine Schicht von Träger- oder Außenstoffmaterial **14**, die durch ein beliebiges geeignetes Verfahren an die Verbundmembran **12** laminiert wurde. Der Außenstoff **14** kann aus jedem geeigneten Material hergestellt sein, das den Leistungsanforderungen und anderen Kriterien gerecht wird, die für eine bestimmte Anwendung, in welcher der laminierte Stoff **10** Verwendung finden wird, festgelegt wurden.

[0025] "Wasserdampfdurchlässig" wird verwendet, um eine Membran zu beschreiben, die ein leichtes Durchtreten von Wasserdampf durch den laminierten Stoff **10** oder die Verbundmembran **12** gestattet. Der Ausdruck "flüssigkeitsfest" wird verwendet, um eine Membran zu beschreiben, die nicht von einer angreifenden Flüssigkeit wie Wasser "benetzt" oder "befeuchtet" wird und das Durchdringen von Flüssigkeit durch die Membran unter verschiedenen Umgebungsbedingungen verhindert. Der Ausdruck "windfest" beschreibt die Fähigkeit einer Membran, ein Durchdringen von Luft über etwa drei (3) CFM pro Quadratfuß ($1.524 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$) bei 0,5" (1,27 cm) Wasser zu verhindern. Der Ausdruck "oleophob" wird verwendet, um ein Material zu beschreiben, das gegen eine Verschmutzung durch Absorption von Ölen, Fetten oder Körperflüssigkeiten wie Schweiß und bestimmten Schmutzstoffen widerstandsfähig ist.

[0026] Die Verbundmembran **12**, welche die vorliegende Erfindung verkörpert, umfasst eine Membran **16**. Die Membran **16** ist porös und vorzugsweise mikroporös, mit einer dreidimensionalen Matrix oder gitterartigen Struktur aus zahlreichen Knoten **22** ([Fig. 22](#)), die durch zahlreiche Fibrillen **24** verbunden sind. Das Material, aus dem die Membran **16** hergestellt ist, ist vorzugsweise expandiertes Polytetrafluorethylen (ePTFE). Oberflächen der Knoten **22** ([Fig. 2](#)) und Fibrillen **24** definieren zahlreiche durchgängige Poren **26**, die sich zwischen gegenüberliegenden Hauptseiten **18**, **20** der Membran durch die Membran **16** erstrecken.

[0027] Kleidungsstücke oder andere Endprodukte zum Beispiel, welche den laminierten Stoff **10** enthalten, ermöglichen einen Durchtritt von Wasserdampf durch das Kleidungsstück. Wasserdampf entsteht typischerweise aus Schweiß. Das Kleidungsstück oder Endprodukt ermöglicht einen Durchtritt von Wasserdampf mit einer Geschwindigkeit, die ausreicht, damit der Verwender beim Gebrauch unter den meisten Bedingungen

trocken bleibt und sich behaglich fühlt. Der laminierte Stoff **10** ist außerdem flüssigkeits- und windfest, wobei er zugleich luftdurchlässig ist. Die Membran **16** neigt dazu, durch Absorption von gewissen Schmutzstoffen wie Ölen, Körperölen in Schweiß, Fettstoffen oder detergensähnlichen oberflächenaktiven Substanzen zu verschmutzen. Wenn die Membran **16** verschmutzt wird, kann die Flüssigkeitsfestigkeit verloren gehen.

[0028] Im Laufe von Versuchen zeigte sich, dass eine Membran **16** derart mit einer oleophoben Fluorpolymer-Substanz überzogen werden konnte, dass sich verbesserte oleophobe und hydrophobe Eigenschaften ergeben, ohne ihre Luftdurchlässigkeit zu beeinträchtigen. Die Verbundmembran **12** weist auf der Membran **16** einen Überzug **28** ([Fig. 3](#)) auf.

[0029] Der Überzug **28** haftet an den Knoten **22** und Fibrillen **24**, welche die Poren **26** in der Membran **16** definieren. Der Überzug **28** schmiegt sich außerdem an die Oberflächen der meisten und vorzugsweise aller Knoten **22** und Fibrillen **24** an, welche die Poren **26** in der Membran **16** definieren. Der Überzug **28** erhöht die Oleophobie der Membran **16**, indem er einer Verschmutzung durch Absorption von Schmutzstoffen wie Ölen, Körperölen in Schweiß, Fettstoffen, detergensähnlichen oberflächenaktiven Substanzen und anderen Schmutzstoffen widersteht. Die Verbundmembran **12**, welche die vorliegende Erfindung verkörpert, bleibt dauerhaft flüssigkeitsfest, wenn sie Reibung, Berührung, Knicken, Biegen, abrasivem Kontakt oder Waschen ausgesetzt wird.

[0030] Das Prinzip eines Flüssigkeitstropfens ([Fig. 4](#)), der ein festes Material **42** benetzt, ist grundlegend für das Verständnis der vorliegenden Erfindung. Die physikalische Definition von "Benetzung" basiert auf den Prinzipien von Oberflächenenergie und Oberflächenspannung. Flüssigkeitsmoleküle ziehen sich an ihren Oberflächen gegenseitig an. Diese Anziehung führt dazu, dass die Flüssigkeitsmoleküle zusammengezogen werden. Relativ hohe Werte der Oberflächenspannung bedeuten, dass die Moleküle eine starke Anziehung aufeinander ausüben und es vergleichsweise schwieriger ist, die Moleküle zu trennen. Die Anziehung ist je nach Art der Moleküle unterschiedlich. Wasser zum Beispiel besitzt einen relativ hohen Oberflächenspannungswert, da die Anziehung infolge Wasserstoffbrückenbildung bei Wassermolekülen relativ hoch ist. Fluorierte Polymere oder Fluorpolymere weisen wegen der starken Elektronegativität des Fluoratoms einen relativ geringen Oberflächenspannungswert auf.

[0031] Ein Kontaktwinkel \varnothing ist definiert als Winkel zwischen dem Flüssigkeitstropfen **40** und einer Oberfläche **44** des Festkörpers **42**, gemessen an der Berührungskante, wo der Flüssigkeitstropfen die Festkörperoberfläche berührt. Der Kontaktwinkel beträgt 180° , wenn eine Flüssigkeit einen sphärischen Tropfen auf der Festkörperoberfläche bildet. Der Kontaktwinkel beträgt 0° , wenn der Tropfen zu einem dünnen Film über der Festkörperoberfläche verläuft.

[0032] Die freie Energie zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit steht im umgekehrten Verhältnis zur intermolekularen Anziehung zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit. Die freie Energie des Festkörpers bezüglich einer Flüssigkeit wird oft als die Oberflächenenergie γ_{SL} des Festkörpers bezüglich der Flüssigkeit bezeichnet. Die freie Energie von Flüssigkeit bezüglich Luft wird gewöhnlich als die Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_{LA} bezeichnet. Die freie Energie des Festkörpers bezüglich Luft wird gewöhnlich als die Oberflächenenergie γ_{SA} des Festkörpers bezeichnet. Die Young-Dupré-Gleichung verknüpft sämtliche freien Energien mit dem Kontaktwinkel \varnothing :

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SL} = \gamma_{LA} \cdot \cos(\varnothing) \quad (\text{Gl. 1})$$

[0033] Das Ausmaß, in dem eine angreifende Flüssigkeit einen angegriffenen Festkörper "benetzen" kann, hängt von dem Kontaktwinkel \varnothing ab. Bei einem Kontaktwinkel \varnothing von 0° benetzt die Flüssigkeit den Festkörper so vollständig, dass ein dünner flüssiger Film auf dem Festkörper gebildet wird. Wenn der Kontaktwinkel zwischen 0° und 90° beträgt, benetzt die Flüssigkeit den Festkörper. Wenn der Kontaktwinkel \varnothing größer als 90° ist, benetzt die Flüssigkeit den Festkörper nicht.

[0034] Man betrachte zum Beispiel zwei unterschiedliche Flüssigkeiten auf einer Polytetrafluorethylen (PTFE)-Festkörperoberfläche, die eine Oberflächenenergie γ_{SA} von 19 Dyn/cm (0,019 Newton/m) besitzt. Eine Flüssigkeit wie Isopropylalkohol (IPA) besitzt eine Oberflächenspannung γ_{LA} von 22 Dyn/cm (0,022 Newton/m) (was ein höherer Wert ist als der Wert der Oberflächenenergie γ_{SA} des PTFE-Materials und theoretisch das PTFE-Material nicht benetzen kann) und einen relativen Kontaktwinkel \varnothing von etwa 43° bezüglich PTFE. Daher "benetzt" IPA PTFE sehr gut. γ_{SL} von Isopropylalkohol bezüglich PTFE kann nun durch Umstellen von Gl. 1 berechnet werden:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SA} - \gamma_{LA} \cdot \cos(\varnothing)$$

$$\gamma_{SL} = 19 - 22 \cdot \cos(43^\circ) = 3 \text{ Dyn/cm (0,003 Newton/m)}$$

[0035] Eine andere Flüssigkeit wie entionisiertes Wasser besitzt eine Oberflächenspannung von etwa 72 Dyn/cm (0,072 Newton/m) und einen Kontaktwinkel \varnothing von 112° bezüglich PTFE und benetzt daher PTFE nicht bzw. wird "draußen gehalten". Der berechnete Wert für die Oberflächenenergie γ_{SL} von Wasser bezüglich PTFE wäre 38,5 Dyn/cm (0,0385 Newton/m).

[0036] Ein weiterer Aspekt des Kontaktwinkels \varnothing ist von Bedeutung. Wenn der Kontaktwinkel \varnothing , den eine gegebene Flüssigkeit bezüglich eines Festkörpers bildet, geringer ist als 90° , kann die Flüssigkeit in Kapillaren gezogen werden, die auch in einem scheinbar kompakten Material vorhanden sind. Das Ausmaß der Kapillarkraft, welche die Flüssigkeit in die Kapillare zieht, wird von der Größe der Kapillare abhängen. Eine vergleichsweise kleinere Kapillare übt eine vergleichsweise größere Kraft auf die Flüssigkeit aus, um die Flüssigkeit in die Kapillare zu ziehen. Wenn der Kontaktwinkel \varnothing größer als 90° ist, wird es eine Kraft geben, welche die Flüssigkeit aus den Kapillaren treibt. Die Kapillarkraft steht mit der Oberflächenenergie γ_{SA} des festen Materials und mit der Oberflächenspannung γ_{LA} der Flüssigkeit in Beziehung. Die Kapillarkraft, welche die Flüssigkeit in die Kapillaren zieht, steigt mit zunehmender Oberflächenenergie γ_{SA} des Festkörpers. Die Kapillarkraft, welche die Flüssigkeit in die Kapillaren zieht, steigt außerdem mit abnehmender Oberflächenspannung γ_{LA} der Flüssigkeit.

[0037] Die Membran **16** aus ePTFE enthält viele kleine durchgängige kapillarähnliche Poren **26** ([Fig. 2](#)), die mit Umgebungen, welche an die gegenüberliegenden Hauptseiten **18**, **20** der Membran angrenzen, in Fluidverbindung stehen. Daher ist die Neigung des ePTFE-Materials der Membran **16** zur Adsorption einer angreifenden Flüssigkeit sowie der Umstand, ob eine angreifende Flüssigkeit in die Poren **26** adsorbiert wird oder nicht, eine Funktion der Oberflächenenergie γ_{SA} des Festkörpers, der Oberflächenspannung γ_{LA} der Flüssigkeit, des relativen Kontaktwinkels \varnothing zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff und der Größe oder des Durchflußquerschnitts der kapillarähnlichen Poren.

[0038] Die vorliegende Erfindung betrifft hauptsächlich eine mikroporöse ePTFE-Membran **16**. Die vorliegende Erfindung könnte jedoch ebenfalls für jede beliebige poröse Membran gelten, die aus einem Material hergestellt ist, das dazu neigt, oleophil zu sein. Solche Membranen besitzen, wenn sie an verschiedene Außenstoffe laminiert sind, wünschenswerte Widerstandseigenschaften gegen ein Eindringen von Flüssigkeit. Unglücklicherweise ist die ePTFE-Membran **16** anfällig für eine Verschmutzung durch Öle und bestimmte Schmutzstoffe wie Körperöle, Fettstoffe, detergensähnliche Schmutzstoffe oder Schweiß, der Komponenten auf Ölbasis enthält. Wenn die Membran **16** verschmutzt wird, kann die Widerstandsfähigkeit gegen ein Eindringen von Flüssigkeit abnehmen oder verloren gehen.

[0039] Bestimmte polymere oleophobe Überzüge können einer ePTFE-Membran eine relativ geringe Oberflächenenergie γ_{SA} verleihen, so dass der relative Kontaktwinkel \varnothing der meisten angreifenden Flüssigkeiten, Öle und Schmutzstoffe größer als 90° ist. Es gibt mehrere solche polymeren oleophoben Überzüge, die geeignet erscheinen. Ein Beispiel für einen geeigneten polymeren oleophoben Überzug ist ein Polymer auf Acrylbasis, das Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten enthält und unter dem Namen Zonyl® (eine Handelsmarke von DuPont) vertrieben wird. Die meisten oleophoben Harze werden durch Emulsions- und Dispersionspolymerisation hergestellt und werden als wässrige Dispersionen verkauft. Die oleophoben Harze werden typischerweise dazu verwendet, Stoffe zu behandeln, und zwar als dauerhafte wasserabweisende (DWR-)Ausrüstung für Teppiche als eine schmutz- und fleckabweisende Ausrüstung. Diese Ausrüstungen werden auf Gewebegarnen, Fäden, Filamenten und Fasern verwendet, die beträchtlich dicker sind als die Knoten **22** und Fibrillen **24** der Membran **16**. Diese Garne, Fäden, Filamente und Fasern definieren auch in einem eng gestrickten oder gewebten Stoff erheblich größere Hohlräume als die Poren **26** in der Membran **16**, so dass im Allgemeinen kein Problem beim Überziehen aller Oberflächen mit der DWR-Ausrüstung besteht.

[0040] Der Kontaktwinkel \varnothing dieser DWR-Ausrüstungen in Bezug auf bestimmte mikroporöse Membranen wie die ePTFE-Membran **16** und die Oberflächenspannung γ_{LA} dieser DWR-Ausrüstungen sind derart, dass die DWR-Ausrüstungen die ePTFE-Membran nicht genug benetzen kann, um in die Poren **26** der Membran gezogen zu werden. Folglich berühren die Partikel oder polymeren Festkörper, welche die Oberflächen überziehen sollen, die die Poren **26** in der Membran **16** definieren, jene Oberflächen nicht und können sogar die Poren der Membran völlig verstopfen, so dass sie nicht länger luftdurchlässig ist. Bei vielen mikroporösen Membranen kann nur eine Hauptseite der Membran überzogen werden, wobei Wasserdispersionen der DWR-Ausrüstungen verwendet werden. Die Oberflächen, welche die Poren **26** in der Membran **16** definieren, werden nicht überzogen und können daher der Membran nicht die gewünschten oleophoben Eigenschaften verleihen. Es ist außerdem wahrscheinlich, dass jegliche relativ geringe Menge an Überzug, die imstande war, sich an eine

Hauptseite der Membran anzuheften, nicht sehr dauerhaft ist und während der Benutzung oder Wäsche entfernt werden kann.

[0041] Wesentlich verbesserte oleophobe Eigenschaften der mikroporösen Membran **16** können verwirklicht werden, wenn die Oberflächen, welche die Poren **26** in der Membran definieren, und die Hauptseiten **18**, **20** der Membran mit einem oleophoben Fluorpolymer überzogen werden. Der begrenzende Faktor war das Fehlen einer wirkungsvollen Methode zum Einbringen des oleophoben Fluorpolymers in die Poren **26** der Membran **16** zum Überziehen der Oberflächen der porendefinierenden Knoten **22** und Fibrillen **24**. Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zum Einbringen eines oleophoben Fluorpolymers in die Poren **26** der Membran **16** bereit, um die Oberflächen der porendefinierenden Knoten **22** und Fibrillen **24** zu überziehen, ohne die Poren völlig zu verstopfen.

[0042] Es hat sich gezeigt, dass eine Wasserdispersion von oleophobem Fluorpolymerharz oder -festkörpern imstande ist, die Membran **16** zu benetzen und in die Poren **26** in einer mikroporösen Membran **16** einzutreten, wenn sie mit einem wassermischbaren Netzmittel, zum Beispiel Isopropylalkohol, verdünnt wird. Die verdünnte Emulsion von oleophobem Fluorpolymer besitzt eine Oberflächenspannung γ_{LA} und einen relativen Kontaktwinkel θ , welche es der verdünnten Emulsion ermöglichen, die Poren **26** der Membran **16** zu benetzen und in sie hineingezogen zu werden. Die Mindestmenge an Netzmittel, die erforderlich ist, damit das Gemisch in die Poren **26** in der Membran **16** eintritt, hängt von der Oberflächenspannung γ_{LA} der verdünnten Emulsion und dem relativen Kontaktwinkel θ zwischen der verdünnten Dispersion und dem Material der mikroporösen Membran **16** ab. Diese Mindestmenge an Netzmittel kann experimentell bestimmt werden, indem der Oberfläche der mikroporösen Membran **16** Tropfen verschiedener Mischungsverhältnisse hinzugefügt werden und festgestellt wird, welche Konzentrationen sofort in die Poren **26** der Membran hineingezogen werden. Versuche wurden durchgeführt, um die zweckmäßige Menge an Netzmittel zu bestimmen, und werden nachstehend berichtet.

[0043] Die Widerstandsfähigkeit einer mikroporösen Membran **16** gegen das Eindringen von Flüssigkeit kann verloren gehen, wenn ein angreifendes Fluid oder eine angreifende Flüssigkeit die Membran "benetzen" kann. Die normalerweise hydrophobe mikroporöse Membran **16** verliert ihre Flüssigkeitsfestigkeit, wenn die Flüssigkeit zunächst eine Hauptseite **18** oder **20** der Membran berührt und benetzt und anschließend die Oberflächen, welche die Poren **26** in der Membran definieren, berührt und benetzt. Es erfolgt eine zunehmende Benetzung der Oberflächen, welche die durchgängigen Poren **26** definieren, bis die benetzende oder "angreifende" Flüssigkeit die gegenüberliegende Hauptseite **20** oder **18** der mikroporösen Membran **12** erreicht hat. Wenn die angreifende Flüssigkeit die mikroporöse Membran **16** nicht benetzen kann, wird die flüssigkeitsabweisende Eigenschaft bewahrt.

[0044] Um den Verlust an Flüssigkeitsfestigkeit bei einer ePTFE-Membran zu verhindern oder zu minimieren, muß der Wert der Oberflächenenergie γ_{SA} der Membran geringer sein als der Wert der Oberflächenspannung γ_{LA} der angreifenden Flüssigkeit und muß der relative Kontaktwinkel θ größer als 90° sein. Werte für Oberflächenenergie γ_{SA} und Oberflächenspannung γ_{LA} werden typischerweise in Einheiten von Dyn/cm (Newton/m) angegeben. Beispiele für Oberflächenenergien γ_{SA} , Oberflächenspannungen γ_{LA} und einige gemessene Kontaktwinkel θ sind in untenstehender Tabelle aufgelistet:

<u>Material</u>	<u>Oberflächenenergie</u>	<u>Oberflächenspannung</u>	<u>Kontaktwinkel</u>
PTFE	19 Dyn/cm (0,019 Newton/m)		
Leitungswasser		77,5 Dyn/cm (0,0775 Newton/m)	114°
entionisiertes Wasser		72 Dyn/cm (0,072 Newton/m)	112°
Blut		60 Dyn/cm (0,060 Newton/m)	
Schweiß		42 Dyn/cm (0,042 Newton/m)	
Hexan		20,4 Dyn/cm (0,0204 Newton/m)	
25% Zonyl® 7040 in IPA		25,3 Dyn/cm (0,0253 Newton/m)	50°
Zonyl®-7040-Polymer- festkörper		4 Dyn/cm (0,004 Newton/m)	
Zonyl®-7040-Emulsion		35,9 Dyn/cm (0,0359 Newton/m)	79°
Wäschewaschmittel- gemisch		30,9 Dyn/cm (0,0309 Newton/m)	
Aceton		25,4 Dyn/cm (0,0254 Newton/m)	37°
30% IPA		29,0 Dyn/cm (0,029 Newton/m)	
40% IPA		27,7 Dyn/cm (0,0277 Newton/m)	
50% IPA		26,8 Dyn/cm (0,0268 Newton/m)	
60% IPA		26,5 Dyn/cm (0,0265 Newton/m)	
70% IPA		25,8 Dyn/cm (0,0258 Newton/m)	43°
80% IPA		25,0 Dyn/cm (0,0250 Newton/m)	
90% IPA		24,5 Dyn/cm (0,0245 Newton/m)	
100% IPA		23,5 Dyn/cm (0,0235 Newton/m)	24°

[0045] Je weiter die Oberflächenspannung γ_{LA} der angreifenden Flüssigkeit über der Oberflächenenergie γ_{SA}

des angegriffenen Materials liegt und/oder je weiter der relative Kontaktwinkel \varnothing über 90° liegt, desto weniger wahrscheinlich wird die angreifende Flüssigkeit das angegriffene Material benetzen.

[0046] Die Verwendung von einem koaleszierten oleophoben Fluorpolymer wie einem Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten zum Überziehen der mikroporösen Membran **16** setzt die Oberflächenenergie γ_{SA} der Verbundmembran **12** herab, so dass weniger angreifende Flüssigkeiten imstande sind, die Verbundmembran zu benetzen und in die Poren **26** einzutreten. Der koaleszierte oleophobe Fluorpolymer-Überzug **28** der Verbundmembran **12** vergrößert auch den Kontaktwinkel \varnothing für eine angreifende Flüssigkeit in Bezug auf die Verbundmembran. Das Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten, das zum Überziehen der Membran **16** verwendet wird, liegt vorzugsweise in Form einer wassermischbaren Emulsion von Perfluoralkyl-Acryl-Copolymer vor, das vornehmlich in Wasser dispergiert ist, kann jedoch auch relativ geringe Mengen an Aceton und Ethylenglykol oder anderen wassermischbaren Lösungsmitteln enthalten.

[0047] Der Überzug **28** wird auf und um Oberflächen der Knoten **22** und Fibrillen **24** aufgebracht, welche die durchgängigen Poren **26** definieren, die sich durch die Membran **16** erstrecken. Der Überzug **28** verstärkt die hydrophoben Eigenschaften der Membran **16** und verleiht der Membran außerdem bessere oleophobe Eigenschaften. Es wird erwogen, den Überzug **28** nur zur Behandlung der Membran **16** zu verwenden. Der Überzug **28** kann jedoch auch dazu verwendet werden, in einem gesonderten Verfahren als dauerhafte wasserabstoßende (DWR-)Ausrüstung nur den Außenstoff **14** zu behandeln, oder, wenn der Außenstoff an die Membran laminiert ist, diesen gleichzeitig mit der Membran zu behandeln.

[0048] Die Verbundmembran **12** der vorliegenden Erfindung weist eine relativ hohe Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) und Luftdurchlässigkeit auf. Es ist vorzuziehen, dass die Verbundmembran **12** eine Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) von wenigstens $1000 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$ und vorzugsweise wenigstens $1500 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$ aufweist. Die Verbundmembran **12** ist in ausreichendem Maße luftdurchlässig, so dass sich ein Verwender der Verbundmembran unter den meisten Bedingungen und sogar während Perioden physischer Aktivität relativ behaglich fühlen kann. Es zeigte sich, dass nach Koaleszenz einer vorbestimmten angemessenen Menge an oleophoben Fluorpolymer-Festkörpern auf der Membran **16** die Poren **26** in der Verbundmembran **12** im Vergleich zu denen einer unbeschichteten Membran nicht dramatisch im Durchflussquerschnitt verringert waren.

[0049] Die Membran **16** wird durch Extrudieren einer Mischung aus PTFE-Partikeln (erhältlich von DuPont unter dem Namen TEFLON[®]) und Gleitmittel hergestellt. Das Extrudat wird dann kalandriert. Das kalandrierte Extrudat wird dann "expandiert" oder gestreckt, um Fibrillen **24** ([Fig. 2](#)) zu bilden, welche die Partikel oder Knoten **22** in einer dreidimensionalen Matrix oder gitterartigen Struktur verbinden, wie dies in [Fig. 2](#) dargestellt ist. "Expandiert" bedeutet genügend über die Elastizitätsgrenze des Materials hinaus gestreckt, um den Fibrillen **24** eine bleibende Verformung oder Dehnung zu verleihen.

[0050] Andere Materialien und Verfahren können verwendet werden, um eine geeignete mikroporöse Membran zu bilden, die Poren aufweist, welche sich durch die Membran erstrecken. Andere geeignete Materialien, die zur Bildung einer mikroporösen Membran verwendet werden können, umfassen zum Beispiel Polyolefin, Polyamid, Polyester, Polysulfon, Polyether, Acryl- und Methacrylpolymer, Polystyrol, Polyurethan, Polypropylen, Polyethylen, Cellulosepolymer und Kombinationen davon.

[0051] Oberflächen der Knoten **22** und Fibrillen **24** definieren eine Vielzahl durchgängiger Poren **26**, die miteinander in Fluidverbindung stehen und sich zwischen gegenüberliegenden Hauptseiten **18**, **20** der Membran durch die Membran **16** erstrecken. Eine geeignete Größe für die Poren in der Membran **16** kann im Bereich von $0,3$ bis $10 \text{ }\mu\text{m}$ liegen und liegt vorzugsweise im Bereich von $1,0$ bis $5,0 \text{ }\mu\text{m}$. Die Membran **16** wird dann erwärmt, um die Restspannung in der Membran zu verringern und zu minimieren. Die Membran **16** kann ungesintert, teilgesintert oder vollständig gesintert sein.

[0052] Nachdem die ePTFE-Membran **16** hergestellt ist, wird die verdünnte Emulsion des oleophoben Fluorpolymers auf die Membran aufgebracht, um die Oberflächen der Knoten **22** und Fibrillen **24**, welche die Poren **26** in der Membran definieren, zu benetzen. Die Dicke des Überzugs **28** und die Menge und Art der Fluorpolymer-Festkörper im Überzug kann von mehreren Faktoren abhängen. Diese Faktoren umfassen die Affinität der Festkörper zur Adhäsion und zum Anschmiegen an die Oberflächen der Knoten **22** und Fibrillen **24**, welche die Poren **26** in der Membran bilden, oder ob eine unsachgemäße Behandlung der Membran bei Verwendung und beim Waschen den Überzug brüchig werden lassen, ablösen, beschädigen oder zerreißen kann. Nach dem Arbeitsgang der Benetzung sind im Wesentlichen alle Oberflächen der Knoten **22** und Fibrillen **24** zumindest teilweise benetzt und sind vorzugsweise alle Oberflächen sämtlicher Knoten und Fibrillen vollständig be-

netz, ohne dass die Poren **26** in der Membran **16** völlig verstopft sind.

[0053] Es ist nicht erforderlich, dass der Überzug **28** die gesamte Oberfläche eines Knotens **22** oder einer Fibrille **24** vollständig verkapselt oder kontinuierlich ist, um die Oleophobie der Membran **16** zu erhöhen, es wird jedoch bevorzugt. Der Endüberzug **28** ergibt sich aus dem Koaleszieren der oleophoben Fluorpolymer-Festkörper, zum Beispiel in einer wässrigen Emulsion von Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten, verdünnt in einem wassermischbaren Netzmittel, auf möglichst vielen Oberflächen der Membran **16**. Die bevorzugte wässrige Emulsion besitzt eine Oberflächenspannung γ_{LA} die größer ist als die Oberflächenenergie γ_{SA} der Membran **16** und/oder einen relativen Kontaktwinkel θ , der es der wässrigen Emulsion nicht erlaubt, die Poren **26** in der Membran zu benetzen. Die wässrige Emulsion wird in einer wassermischbaren Netzmittel-Substanz verdünnt. Die verdünnte Emulsion besitzt eine Oberflächenspannung γ_{LA} und/oder einen relativen Kontaktwinkel θ , welche es der verdünnten Emulsion ermöglichen, in die Poren **26** in der Membran **16** einzutreten und die Oberflächen der Poren zu benetzen.

[0054] Nach Entfernen der Netzmittelsubstanz sind die oleophoben Fluorpolymer-Festkörper der verdünnten Emulsion mit Oberflächen der Knoten **22** und Fibrillen **24**, welche die Poren **26** in der Membran **16** definieren, in Eingriff und bleiben an diesen haften. Die oleophoben Fluorpolymer-Festkörper werden auf der Membran **16** erwärmt, um zu koaleszieren und dadurch die Verbundmembran **12** widerstandsfähig gegen eine Verschmutzung durch Absorption von Ölen und Schmutzstoffen zu machen. Während der Anwendung von Wärme ermöglicht es die thermische Beweglichkeit der oleophoben Fluorpolymer-Festkörper den Festkörpern, die Knoten **22** und Fibrillen **24** zu umfließen und den Überzug **28** zu bilden. Die Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten werden so ausgerichtet, dass sie sich in eine Richtung weg von der überzogenen Oberfläche des Knotens **22** oder der Fibrille **24** erstrecken. Das koaleszierte oleophobe Fluorpolymer liefert einen relativ dünnen Schutzüberzug **28** auf der Membran **16**, der die Poren **26** in der Verbundmembran **12** nicht völlig verstopft oder "zugesetzt", was die Wasserdampfdurchlässigkeit oder Luftdurchlässigkeit durch die Verbundmembran beeinträchtigen könnte. Die Verbundmembran **12** weist auch eine verbesserte Z-Festigkeit auf, das ist die Widerstandsfähigkeit der Membran gegen eine Auftrennung in verschiedene Schichten, wenn eine Kraft auf die Membran in einer Richtung senkrecht zu den Hauptseiten **18**, **20** ausgeübt wird.

[0055] Die bevorzugte wässrige Emulsion von Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten umfasst vorzugsweise auch Wasser, Perfluoralkyl-Acryl-Copolymer, wasserlösliches Co-Lösungsmittel und Glykol. Es könnten weitere Lösungsmittel, Co-Lösungsmittel oder oberflächenaktive Mittel in der wässrigen Emulsion vorhanden sein, ohne den Geist und Umfang der vorliegenden Erfindung zu schmälern. Eine Polymerfamilie auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten, die eine besondere Eignung gezeigt hat, ist die Zonyl®-Familie fluorhaltiger Emulsionspolymere (hergestellt von DuPont und erhältlich von CIBA Specialty Chemicals). Eine besonders geeignete wässrige Emulsion innerhalb der Zonyl®-Familie ist Zonyl® 7040. Andere handelsübliche Chemikalien, die geeignet sein mögen, sind Milliguard® von Milliken, Foraperle® von Elf Atochem, Asahiguard® von Asahi Glass and Chemical oder Repearl™ 8040 (erhältlich von Mitsubishi) und Scotchgard®- und Scotchban®-Produkte von 3M. Diese Chemikalien sind Beispiele für Ausrüstungen mit "dauerhafter Wasserabstoßung" (DWR), die typischerweise für Textilien, Fasern und Stoffe, jedoch nicht für mikroporöse Membranen Verwendung finden.

[0056] Zum Überziehen der erfindungsgemäßen porösen Membranen **16** wird eine Verbindung verwendet, die ein Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten umfasst. Die Emulsion von Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten kann in einem geeigneten Netzmittel oder Lösungsmittel wie Ethanol, Isopropylalkohol, Methanol, n-Propanol, n-Butanol, N,N-Dimethylformamid, Methylethylketon und wasserlöslichen Glykolethern der E- und P-Reihe verdünnt werden. Die Emulsion wird so verdünnt, dass ein Gewichtsverhältnis von Netzmittel zu Emulsion im Bereich von 1 : 5 bis 20 : 1 und vorzugsweise 3 : 1 bis 9 : 1 geschaffen wird. Eine besonders geeignete Menge an oleophoben Fluorpolymer-Festkörpern in der wässrigen Zonyl®-7040-Emulsion beträgt bis zu 20 Gew.-% und liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 14 Gew.-% bis 18 Gew.-%. Die verdünnte Emulsion enthält oleophobe Fluorpolymer-Festkörper im Bereich von etwa 1,0 Gew.-% bis etwa 10,0 Gew.-% und vorzugsweise 2,0 bis 6,0 Gew.-%. Die resultierende verdünnte Emulsion besitzt Eigenschaften hinsichtlich der Oberflächenspannung γ_{LA} und des relativen Kontaktwinkels θ , welche es der verdünnten Emulsion ermöglichen, die Poren **26** in der Membran **16** zu benetzen und diese schließlich mit oleophoben Fluorpolymer-Festkörpern zu überziehen. Die durchschnittliche Teilchengröße der oleophoben Fluorpolymer-Festkörper beträgt etwa 0,15 μm .

[0057] Eine Anlage **60** zur Verwendung beim Verfahren zur Behandlung der Membran **16** gemäß der vorliegenden Erfindung ist in [Fig. 5](#) dargestellt. Das Verfahren umfasst das Bereitstellen der Membran **16** mit Oberflächen, die eine Vielzahl von Poren **26** definieren, welche sich durch die Membran erstrecken. Vorzugsweise

ist die durchschnittliche Größe der Poren **26** in der Membran **16** klein genug, um als mikroporös zu gelten. Die Membran **16** ist vorzugsweise aus expandiertem Polytetrafluorethylen hergestellt.

[0058] Die Membran **16** oder alternativ der laminierte Stoff **10** wird von einer Rolle **62** abgewickelt und über Rollen **64** gezogen und in einen Haltetank oder Behälter **66** über eine Eintauchtrommel **68** gelenkt. In dem Behälter **66** befindet sich eine verdünnte Emulsion **80** von wassermischbarem Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten. Die Emulsion von Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten ist in einem geeigneten Netzmittel wie Isopropylalkohol oder Aceton verdünnt. Die Emulsion von Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten ist mit einem Verhältnis von wassermischbarem Netzmittel zur Emulsion von Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten im Bereich von 1 : 5 bis 20 : 1 und vorzugsweise 3 : 1 bis 9 : 1 verdünnt. Die verdünnte Emulsion **80** kann durch jedes geeignete herkömmliche Verfahren auf die Membran **16** aufgebracht werden, zum Beispiel durch Walzbeschichtung, Eintauchen (Tauchbad), Sprühen oder dergleichen. Die verdünnte Emulsion **80** durchtränkt die Membran **16**, benetzt die Oberflächen der Knoten **22** und Fibrillen **24**, welche die Poren **26** definieren, und die Oberflächen, welche die Hauptseiten **18**, **20** definieren.

[0059] Die unverdünnte Emulsion besitzt eine solche Oberflächenspannung γ_{LA} und einen solchen relativen Kontaktwinkel \varnothing , dass sie die Poren **26** in der Membran **16** nicht benetzen kann. Die verdünnte Emulsion **80** enthält vorzugsweise Perfluoralkyl-Acryl-Copolymer-Festkörper in Ethylenglykol und Wasser, verdünnt in einem Netzmittel wie Isopropylalkohol bis zu einem vorbestimmten Verhältnis. Die verdünnte Emulsion **80** besitzt eine solche Oberflächenspannung γ_{LA} und einen solchen relativen Kontaktwinkel \varnothing , dass die verdünnte Emulsion sämtliche Oberflächen der Membran **16** benetzen kann. Wenn die Membran **16** in die verdünnte Emulsion **80** eingetaucht wird, werden die Oberflächen der Membran **16**, welche die Poren **26** definieren, von der verdünnten Emulsion berührt, benetzt und überzogen.

[0060] Die benetzte Membran **16** wird aus dem Behälter **66** geführt. Ein Mechanismus **70** wie ein Paar von Rakeln oder Abstreichmessern berührt gegenüberliegende Hauptseiten **18**, **20** der benetzten Membran **16**. Die Abstreichmesser des Mechanismus **70** verteilen die verdünnte Emulsion und entfernen überschüssige verdünnte Emulsion von der benetzten Membran **16**, um die Möglichkeit einer Verstopfung von Poren **26** in der Membran **16** zu minimieren. Es kann jedes andere geeignete Mittel zum Entfernen der überschüssigen verdünnten Emulsion Verwendung finden, wie z. B. ein Luftmesser. Wir meinen, dass die benetzte Membran **16** zwecks Entfernung überschüssiger verdünnter Emulsion keine Walzen, zum Beispiel Quetschwalzen, berühren sollte. Wir glauben, dass die benetzte Membran **16** übermäßigen Druck erfahren und beschädigt werden kann oder der Wirksamkeitsgrad des Überzugsverfahrens verringert werden kann.

[0061] Die benetzte Membran **16** verlässt dann den Abstreichmesser-Mechanismus **70**. Die benetzte Membran **16** wird dann über Rollen **82** gezogen. Das Netzmittel und andere flüchtige Substanzen wie zum Beispiel das Wasser, Aceton und Ethylenglykol in der bevorzugten verdünnten Emulsion werden anschließend durch Lufttrocknung oder andere Trocknungsverfahren entfernt. Das Netzmittel verdampft typischerweise von selbst, die Verdampfung kann jedoch durch Anwenden relativ schwacher Wärme, zum Beispiel wenigstens bis etwa 100°C, beschleunigt werden, wenn IPA das Netzmittel ist. Netzmitteldampf V strömt von der benetzten Membran **16** weg.

[0062] Die benetzte Membran **16** wird dann zu einem Ofen mit Wärmequellen **84** gelenkt. Es mag erforderlich oder wünschenswert sein, den Behälter **66** und die Wärmequellen **84** mit einer Haube **86** zu umschließen oder zu entlüften. Die Haube **86** kann durch eine Leitung **102** zu einem gewünschten Ort entlüftet werden. Die Haube **86** entfernt und fängt den Dampf V wie z. B. flüchtiges Netzmittel und Emulgatoren von der benetzten Membran **16** auf und lenkt die aufgefangenen Substanzen zu einem Ort zur Speicherung oder Entsorgung. Die Wärmequellen **84** könnten jeweils zwei Heizzonen aufweisen. Die erste Zone wäre eine "Trocknungszone", um der benetzten Membran **16** relativ schwache Wärme, zum Beispiel 100°C, zuzuführen, um jegliche flüchtigen Netzmittel, die noch nicht verdampft sind, zu verdampfen. Die zweite Zone wäre eine "Aushärtezone", um die oleophoben Fluorpolymer-Festkörper zu koaleszieren.

[0063] Die Wärmequellen **84** führen der benetzten Membran **16** für wenigstens dreißig (30) Sekunden Wärme von wenigstens 140°C zu. Die Wärme koalesziert die oleophoben Fluorpolymer-Festkörper in dem Polymer auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten auf und um die Oberflächen der Knoten **22** und Fibrillen **24**, um die Verbundmembran **12** öl- und schmutzstoffabweisend zu machen. Das Ausmaß und die Dauer der Wärmezufuhr zur behandelten Membran **16** ermöglichen ein Koaleszieren und Fließen der Festkörper, wobei sich die Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten (nicht dargestellt) ausrichten und in eine Richtung weg von den Oberflächen der überzogenen Knoten **22** und Fibrillen **24** erstrecken. Die Verbundmembran **12** verlässt die

Wärmequellen **84** und wird dann über Rollen **104** gezogen und auf eine Aufwickelrolle **106** gelenkt.

[0064] In **Fig. 6** ist eine Rasterelektronenmikroskop(REM)-Aufnahme einer nicht überzogenen Membran **16** dargestellt. Zu Vergleichszwecken ist in **Fig. 7** eine die vorliegende Erfindung verkörpernde Verbundmembran **12** dargestellt. Die Verbundmembran **12** umfasst die gleiche nicht überzogene Membran **16**, dargestellt in **Fig. 6**, mit dem aufgetragenen Überzug **28**. Die Membranen **16** (**Fig. 6**) und **12** (**Fig. 7**) stammen vom gleichen Produktionslauf. Die REMs sind von gleicher Vergrößerung, und es ist zu erkennen, dass die überzogenen Fibrillen **24** aufgrund der Überzugsschicht **28** auf den Fibrillen eine dickere Erscheinung aufweisen, die Poren **26** in der Membran **12** jedoch nicht völlig verstopft sind. Die Luftdurchlässigkeit der in **Fig. 7** dargestellten Verbundmembran **12**, gemessen mit einem Frazier Air Permeability Tester, betrug 1,21 CFM pro Quadratfuß (0,615 cm³/cm²/s). Es wird ersichtlich, dass einige Poren **26** in der Verbundmembran **12** verstopft sein könnten, eine solche Verstopfung ist jedoch minimal und abhängig von Variablen im Überzugsverfahren und in der Struktur der Membran **16**.

[0065] Die Verbundmembran **12**, welche die vorliegende Erfindung verkörpert, kann bei Filtern, Oberbekleidung, Zelten, Schlafsäcken, Schutzkleidung, Reinraumkleidung, Operationstüchern, Operationskitteln und anderen Arten von Barriere-Kleidung Verwendung finden. Die Verbundmembran **12** kann mit weiteren porösen Materialien oder Stoffen wie Webstoffen, Vliesstoffen wie Müll oder Schaumstoff laminiert oder geschichtet werden. Die Verwendung solcher zusätzlichen Materialien sollte sich vorzugsweise nicht wesentlich auf die Wind- und Flüssigkeitsfestigkeit, Wasserdampf- oder Luftdurchlässigkeit des laminierten Stoffes **10** auswirken. Der Überzug **28** ist elastisch und dauerhaft, so dass die Verbundmembran **12** geräuscharm, bequem, waschbeständig ist und einen guten "Griff" aufweist.

[0066] Es ist wesentlich, dass die Verbundmembran **12** nach dem Koaleszieren der oleophoben Fluorpolymer-Festkörper luftdurchlässig bleibt. Je nach dem Material, der Porengröße, dem Porenvolumen, der Stärke etc. der porösen Membran **16** mag einiges Experimentieren erforderlich sein, um den Überzug **28** zu optimieren. Die Versuche können sich mit der verdünnten Emulsion **80** hinsichtlich der Festkörperkonzentration, des gewählten Lösungsmittels etc. befassen, um einen öl- und wasserabweisenden Überzug **28** zu erhalten, der die Luftdurchlässigkeit minimal beeinflusst und dennoch den gewünschten Grad an Öl- und Wasserabstoßung liefert. Die Versuche können auch andere Verfahren zum Aufbringen der verdünnten Emulsion, Entfernen des Netzmittels und Koaleszieren der oleophoben Fluorpolymer-Festkörper betreffen.

VERSUCHSBESCHREIBUNGEN

Wasserdampfdurchlässigkeit

[0067] Wasserdampfdurchlässigkeiten (WDD) wurden mittels des "Upright-Cup"-Verfahrens nach ASTM-E96-B gemessen. Die Prüfkammer wurde auf 90°F und 50% relativer Feuchtigkeit gehalten.

Benetzungstest

[0068] Eine angreifende Flüssigkeit wie Wasser wird auf die Oberfläche einer Probe von Testmaterial gesprüht oder getropft, um den Benetzungszustand und das Ausmaß an Infiltration der Flüssigkeit in das Material optisch abzuschätzen. Wenn die Proben von der Testflüssigkeit benetzt und durchdrungen werden, ändert sich gewöhnlich ihre Erscheinung von opak oder halbtransparent zu transparent.

[0069] Weitere Testflüssigkeiten, die verwendet wurden, umfassen 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 100% Isopropylalkohol (IPA) in Leitungswasser.

Öl-Eindringtest

[0070] Ein angreifendes Öl wird auf die Oberfläche einer Probe von Testmaterial getropft, um die Benetzung der Flüssigkeit in dem Material optisch abzuschätzen. Bei Benetzung durch das Testöl ändert sich gewöhnlich die Erscheinung der Proben von opak oder halbtransparent zu transparent. Die angegebene Nummer ist die höchste Testöl-Nummer mit der niedrigsten Oberflächenspannung γ_{LA} , die den Probekörper nicht benetzte.

[0071] Es wurden Testöle mit den Nummern 1–8 verwendet, wie sie im AATCC Technical Manual beschrieben sind.

Waschtest

[0072] Proben wurden in eine Prüf-Waschmaschine für einen normalen Baumwollzyklus nach AATCC 135 gegeben. Die Proben werden dann aus der Waschmaschine herausgenommen, gründlich mit Wasser gespült, um die Waschmittellösung zu entfernen, und luftgetrocknet.

[0073] Nach dem Trocknen wird das Probestück auf Benetzung durch Aufbringen von Isopropylalkohol(IPA)-Tropfen auf die Oberflächen des Probestücks getestet, welche sowohl die inneren als auch die äußeren Oberflächen des gefalteten Stücks repräsentieren. Die optischen Beobachtungen des Benetzungstests sind nachstehend angegeben.

Luftdurchlässigkeitstest

[0074] Luftdurchlässigkeit wird mit einem Frazier Air Permeability Tester nach ASTM D737 oder an einem Textest FX 3300 Air Permeability Tester gemessen.

[0075] Ohne eine Einschränkung des Umfangs der Erfindung zu beabsichtigen, zeigen die folgenden Beispiele, wie die vorliegende Erfindung in die Praxis umgesetzt werden kann. Nachstehend werden Testergebnisse bereitgestellt, um die durchgeführten Experimente und die zur Ausführung der vorliegenden Erfindung angewendete Methodik zu veranschaulichen.

Membranbeispiel 1

[0076] Es wurde eine mikroporöse Membran **16** (hergestellt von BHA Technologies, Inc. und mit QM006 bezeichnet) aus expandiertem Polytetrafluorethylen-Material verwendet. Die Membran **16** wies eine durchschnittliche Porengröße im Bereich von etwa 0,3 bis 2,0 µm auf. Die Membran **16** war etwa 0,001 Inch (0,00254 cm) dick. Die Membran **16** ist ungesintert, kann jedoch teilgesintert sein.

Überzugsbeispiel 1

[0077] Die oben beschriebene ungesinterte Membran **16** wurde mit einer unverdünnten Menge an Zonyl®-7040-Emulsion spritzbeschichtet. Die Emulgatoren wurden weggetrocknet, und die behandelte Membran wurde getestet. Die behandelte Membran zeigte keine Luftdurchlässigkeit und geringe WDD. Die Poren in der Membran waren verstopft.

Überzugsbeispiel 2

[0078] Zwei oben beschriebene ungesinterte Membranen **16** wurden auf Holzreifen gehalten. Die gehaltenen Membranen wurden mit der Zonyl®-7040-Emulsion, verdünnt in IPA mit einem Verhältnis von IPA zu Emulsion von 3 : 1, spritzbeschichtet. Überraschenderweise wurde beobachtet, dass die Emulsion in dem Netzmittel stabil war und kein Präzipitat entstand. Die Emulgatoren wurden durch Anwendung schwacher Wärme für zwanzig bis dreißig Minuten weggetrocknet. Die behandelten Membranen wurden dann in einem Umluftofen für dreißig Minuten auf 150°C erwärmt, um die oleophoben Fluorpolymer-Festkörper zu koaleszieren. Die behandelten Membranen wurden getestet. Die behandelten Membranen zeigten Luftdurchlässigkeiten von 0,034 und 0,638 CFM pro Quadratfuß (0,017 und 0,324 cm³/cm²/s). Viele der Poren in den behandelten Membranen waren nicht verstopft. Die behandelte Membran würde 70% IPA standhalten und wäre mit 100% IPA langsam zu benetzen. Eine der behandelten Membranen hielt Testöl Nr. 8 stand und die andere hielt Testöl Nr. 7 stand.

Überzugsbeispiel 3

[0079] In einem Versuch, die Wirksamkeit des Überzugs zu bestimmen, wurden ungesinterte Membranen **16** auf Stahlreifen gehalten. Die gehaltenen Membranen wurden mit der Zonyl®-7040-Emulsion, verdünnt in IPA mit einem Verhältnis von IPA zu Emulsion von etwa 3 : 1, spritzbeschichtet. Flüchtige Netzmittel wurden durch Anwendung schwacher Wärme für drei Minuten weggetrocknet. Die behandelte Membran wurde für dreißig Minuten auf 150°C erwärmt, um die Festkörper auf den Knoten und Fibrillen der behandelten Membranen zu koaleszieren. Die behandelten Membranen wurden getestet, und die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle angeführt.

<u>Probe</u> <u>Nr.</u>	<u>Schichtgew.</u> <u>(g/m²)</u>	<u>WDD</u> <u>g/m²/d</u>	<u>Luftdurchlässigkeit</u>	<u>Standhalten</u> <u>IPA%</u>
3-1	5,61	1340,5	0,878 CFM/ft ² (0,446 cm ³ /cm ² /s)	70-80
3-2	6,06	1292,6	0,462 CFM/ft ² (0,235 cm ³ /cm ² /s)	60-70
3-3	5,68	1296,8	0,721 CFM/ft ² (0,366 cm ³ /cm ² /s)	70
3-4	4,91	1147,5	0,316 CFM/ft ² (0,161 cm ³ /cm ² /s)	80
3-5	5,05	1366,7	0,297 CFM/ft ² (0,151 cm ³ /cm ² /s)	70-80
3-6	4,89	1402	0,48 CFM/ft ² (0,24 cm ³ /cm ² /s)	70
3-7	n.b.	1397,1	0,207 CFM/ft ² (0,105156 cm ³ /cm ² /s)	60-70

Überzugsbeispiel 4

[0080] In einem Versuch, den Einfluss der Zeit auf die Koaleszenz der oleophoben Fluorpolymer-Festkörper zu bestimmen, wurden oben beschriebene ungesinterte Membranen auf Stahlringen gehalten. Die gehaltenen Membranen wurden mit der Zonyl®-7040-Emulsion, verdünnt in IPA mit einem Verhältnis von IPA zu Emulsion von etwa 3 : 1, spritzbeschichtet. Flüchtige Netzmittel wurden bei schwacher Wärme (etwa 65° bis 75°C) getrocknet. Die behandelten Membranen wurden für die unten angegebenen Versuchszeiten erwärmt, um die Festkörper auf den Knoten und Fibrillen der Membranen zu koaleszieren. Die behandelten Membranen wurden getestet, und die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle angeführt. Nach fünfzig Waschzyklen hielt der laminierte Stoff 70% IPA stand, wenn die Membranseite des Zwei-Lagen-Laminats angegriffen wurde.

<u>Probe</u> <u>Nr.</u>	<u>Schicht-</u> <u>gew.</u>	<u>Aushärt</u> <u>tezeit</u>	<u>Stand-</u> <u>halten</u> <u>IPA</u>	<u>Testöl</u> <u>Nr.</u>	<u>Luftdurchlässigkeit</u>	<u>WDD</u>
4-1	5,02 g/m ²	5 min	100%	8 (teilw. benetzt)	0,258 CFM/ft ² (0,131 cm ³ /cm ² /s)	1518 g/m ² /Tag
4-2	4,59	10	100	8 (langs. benetzt)	0,229 CFM/ft ² (0,116 cm ³ /cm ² /s)	1541
4-3	4,62	15	100	7	0,242 CFM/ft ² (0,123 cm ³ /cm ² /s)	1479
4-4	4,15	20	100	7	0,574 CFM/ft ² (0,292 cm ³ /cm ² /s)	1491
4-5	3,99	25	100	8 (langs. benetzt)	0,295 CFM/ft ² (0,150 cm ³ /cm ² /s)	1560
4-6	5,29	30	100	8	0,277 CFM/ft ² (0,141 cm ³ /cm ² /s)	1380
4-7	4,65	0	60	8	0,0893 CFM/ft ² (0,0454 cm ³ /cm ² /s)	1349
4-8	0	0	30-40	<1	2,17 CFM/ft ² (1,10 cm ³ /cm ² /s)	

Überzugsbeispiel 5

[0081] In einem weiteren Versuch, den Einfluss der Zeit auf die Koaleszenz der oleophoben Fluorpolymer-Festkörper zu bestimmen, wurden oben beschriebene ungesinterte Membranen auf Stahlringen gehalten. Die gehaltenen Membranen wurden mit der Zonyl®-7040-Emulsion, verdünnt in IPA mit einem Verhältnis von IPA zu Emulsion von etwa 3 : 1, spritzbeschichtet. Flüchtigtes Netzmittel wurde durch Anwendung schwacher Wärme für dreißig Minuten weggetrocknet. Die behandelte Membran wurde wie unten angegeben auf 150°C erwärmt, um die Festkörper auf den Knoten und Fibrillen der behandelten Membranen zu koaleszieren. Die behandelten Membranen wurden getestet, und die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle angeführt.

<u>Probe Nr.</u>	<u>Schicht-gew.</u>	<u>Aushär-tezeit min</u>	<u>Standhalten IPA %</u>	<u>Testöl Nr.</u>	<u>Luftdurchlässigkeit</u>	<u>WDD</u>
5-1	5,05 g/m ²	5	100	8 (sehr langs. benetzt)	0,156 CFM/ft ² (0,079 cm ³ /cm ² /s)	1359 g/m ² /Tag
5-2	5,21	10	100	8	0,202 CFM/ft ² (0,103 cm ³ /cm ² /s)	1341
5-3	5,1	15	100	7-8 (8 teilw. benetzt)	0,221 CFM/ft ² (0,112 cm ³ /cm ² /s)	1357
5-4	4,83	21	100	7 (8 teilw. benetzt)	0,056 CFM/ft ² (0,028 cm ³ /cm ² /s)	1406
5-5	4,91	25	100	7 (8 teilw. benetzt)	0,149 CFM/ft ² (0,076 cm ³ /cm ² /s)	1434
5-6	5,3	31	100	7 (8 teilw. benetzt)	0,204 CFM/ft ² (0,104 cm ³ /cm ² /s)	1446

Überzugsbeispiel 6

[0082] In einem Versuch, den Einfluss von Fluorpolymer-Festkörper-Konzentrationen in der verdünnten Emulsion zu bestimmen, wurden oben beschriebene ungesinterte Membranen auf Stahlringen gehalten. Die gehaltenen Membranen wurden mit der Zonyl®-7040-Emulsion, verdünnt in IPA mit einem Verhältnis von IPA zu Emulsion von etwa 3 : 1, spritzbeschichtet. Flüchtiges Netzmittel wurde durch Anwendung schwacher Wärme für dreißig Minuten weggetrocknet. Die behandelte Membran mit oleophoben Fluorpolymer-Festkörpern wurde auf 150°C erwärmt, um die Festkörper auf den Knoten und Fibrillen der behandelten Membranen zu koaleszieren. Die behandelten Membranen wurden getestet, und die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle angeführt.

<u>Probe Nr.</u>	<u>Emul-sion</u>	<u>Schicht-gew.</u>	<u>Luftdurchlässigkeit</u>	<u>Test öl</u>	<u>70% IPA</u>	<u>100% IPA</u>	<u>Standhalten IPA %</u>	<u>WDD</u>
6-1	20%	4,63 g/m ²	0,627 CFM/ft ² (0,319 cm ³ /cm ² /s)	Nr. 8	langsam benetzt	teilw. ben.	80	1453
6-2	20%	4,68	0,33 CFM/ft ² (0,168 cm ³ /cm ² /s)	8	langsam benetzt	teilw. ben.	90-100	1424
6-3	20%	4,56	0,417 CFM/ft ² (0,212 cm ³ /cm ² /s)	6	langsam benetzt	teilw. ben.	50	1422

DE 699 17 329 T2 2005.05.19

6-4	20%	4,06	0,499 CFM/ft ² (0,253 cm ³ /cm ² /s)	6	langsam benetzt	teilw. ben.	50-60	1378
6-5	15%	3,96	0,298 CFM/ft ² (0,151 cm ³ /cm ² /s)	6	fleckig	teilw. ben.	60	1381
6-6	15%	3,08	0,524 CFM/ft ² (0,266 cm ³ /cm ² /s)	7	langsam benetzt	teilw. ben.	80-90	1433
6-7	15%	3,25	0,481 CFM/ft ² (0,244 cm ³ /cm ² /s)	8	langsam benetzt	teilw. ben.	60-70	1384
6-8	15%	3,15	0,446 CFM/ft ² (0,227 cm ³ /cm ² /s)	8	geht durch	benetzt	80	1376
6-9	10%	1,73	0,848 CFM/ft ² (0,431 cm ³ /cm ² /s)	7	langsam fleckig	benetzt	70	1336
6-10	10%	2,07	0,474 CFM/ft ² (0,241 cm ³ /cm ² /s)	8	langsam fleckig	benetzt	80	1355
6-11	10%	2,32	0,147 CFM/ft ² (0,075 cm ³ /cm ² /s)	8	geht durch	benetzt	80	1332
6-13	5%	1,353	0,5225 CFM/ft ² (0,2654 cm ³ /cm ² /s)	8	langsam benetzt	teilw. ben.	80	1419
6-14	5%	0,7796	1,2 CFM/ft ² (0,61 cm ³ /cm ² /s)	8	langsam benetzt	benetzt	30	1383
6-15	5%	0,9472	0,901 CFM/ft ² (0,458 cm ³ /cm ² /s)	5	fleckig	benetzt	60-70	1406
6-16	5%	1,1897	0,702 CFM/ft ² (0,357 cm ³ /cm ² /s)	4	teilw. benetzt	benetzt	60	1441
Kon- trolle		0	2,02 CFM/ft ² (1,03 cm ³ /cm ² /s)	<1	benetzt	benetzt	<30	

Überzugsbeispiel 7

[0083] In einem weiteren Versuch, den Einfluss von Festkörper-Konzentrationen in der verdünnten Emulsion zu bestimmen, wurden oben beschriebene ungesinterte Membranen auf Stahlringen gehalten. Die gehaltenen Membranen wurden mit der Zonyl[®]-7040-Emulsion, verdünnt in IPA mit einem Verhältnis von IPA zu Emulsion von etwa 3 : 1, spritzbeschichtet. Flüchtliges Netzmittel wurde durch Anwendung schwacher Wärme für dreißig Minuten weggetrocknet. Die behandelte Membran mit oleophoben Fluorpolymer-Festkörpern wurde für drei Minuten auf 150°C erwärmt, um die Festkörper auf den Knoten und Fibrillen der behandelten Membranen zu koaleszieren. Die behandelten Membranen wurden getestet, und die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle angeführt.

<u>Probe</u> <u>Nr.</u>	<u>Emulsion</u>	<u>Schicht-</u> <u>gew.</u>	<u>Luftdurchlässigkeit</u>	<u>Testöl</u> <u>Nr.</u>	<u>Stand-</u> <u>halten</u> <u>IPA %</u>	<u>WDD</u> g/m ² /Tag
7-1	10%	2,49 g/m ²	0,295 CFM/ft ² (0,150 cm ³ /cm ² /s)	8	80	1480
7-2	10%	2,29	0,37 CFM/ft ² (0,188 cm ³ /cm ² /s)	7	90	1536
7-3	10%	2,15	0,44 CFM/ft ² (0,224 cm ³ /cm ² /s)	7	90	1461
7-4	10%	2,04	0,586 CFM/ft ² (0,298 cm ³ /cm ² /s)	7	90	1515
7-5	15%	2,42	0,428 CFM/ft ² (0,217 cm ³ /cm ² /s)	8	90	1326
7-6	15%	2,59	0,566 CFM/ft ² (0,288 cm ³ /cm ² /s)	7	80-90	1323
7-7	15%	3,05	0,496 CFM/ft ² (0,252 cm ³ /cm ² /s)	7	90	1344
7-7	15%	2,68	0,346 CFM/ft ² (0,176 cm ³ /cm ² /s)	8	80	1338
7-9	20%	3,34	0,13 CFM/ft ² (0,07 cm ³ /cm ² /s)	8	90	1304
7-10	20%	4,11	0,0035 CFM/ft ² (0,0018 cm ³ /cm ² /s)	8	90	1354
7-11	20%	4,48	0,0086 CFM/ft ² (0,0044 cm ³ /cm ² /s)	8	100	1331
7-12	20%	4,16	0,0013 CFM/ft ² (0,0007 cm ³ /cm ² /s)	8	90	1357
7-13	25%	4,74	0,0651 CFM/ft ² (0,0033 cm ³ /cm ² /s)	8	90	1393
7-14	25%	5,96	0,0059 CFM/ft ² (0,0030 cm ³ /cm ² /s)	8	100	1399
7-15	25%	4,86	0,0005 CFM/ft ² (0,0003 cm ³ /cm ² /s)	8	100	1372
7-50-1		3,267	1,06 CFM/ft ² (0,54 cm ³ /cm ² /s)	3	70	1391
7-50-2		3,461	0,903 CFM/ft ² (0,459 cm ³ /cm ² /s)	2	60	1421

Kon- trolle 1	0	1,84 CFM/ft ² (0,93 cm ³ /cm ² /s)	<1	<30	1398
Kon- trolle 2	0	1,31 CFM/ft ² (0,66 cm ³ /cm ² /s)			

Überzugsbeispiel 8

[0084] In einem Versuch, die Konzentrationsgrenzen für die oleophoben Fluorpolymer-Festkörper zu bestimmen, wurden oben beschriebene ungesinterte Membranen **16** auf Stahlringen gehalten. Die gehaltenen Membranen wurden mit der Zonyl®-7040-Emulsion, verdünnt in IPA mit einem Verhältnis von IPA zu Emulsion von etwa 3 : 1, spritzbeschichtet. Flüchtige Netzmittel wurden durch Anwendung schwacher Wärme für dreißig Minuten weggetrocknet. Die getrocknete Membran mit oleophoben Fluorpolymer-Festkörpern wurde für drei Minuten auf 150°C erwärmt, um die Festkörper auf den Knoten und Fibrillen der behandelten Membranen zu koaleszieren. Die behandelten Membranen wurden getestet und wurden nach einem vorangegangenen Test mit IPA erneut auf IPA-Festigkeit getestet, und die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle angeführt.

<u>Probe</u> <u>Nr.</u>	<u>% Fest-</u> <u>körper</u>	<u>Schicht-</u> <u>gew.</u>	<u>Luftdurchlässigkeit</u>	<u>Stand-</u> <u>halten</u> <u>IPA %</u>	<u>Hexan</u>	<u>IPA</u> <u>erneute</u> <u>Benetzung</u>
8-1	30	5,247 g/m ²	0,0108 CFM/ft ² (0,0055 cm ³ /cm ² /s)	100	benetzt	Fleck
8-2	40	6,033	0,0057 CFM/ft ² (0,0029 cm ³ /cm ² /s)	100	benetzt	langsam benetzt
8-3	50	8,247	0,0015 CFM/ft ² (0,0008 cm ³ /cm ² /s)	100	teilweise benetzt	langsam benetzt
8-4	60	11,343	0,0005 CFM/ft ² (0,0003 cm ³ /cm ² /s)	100	teilweise benetzt	dicht
8-5	70	15,38	0 CFM/ft ² (0,0 cm ³ /cm ² /s)	100	teilweise benetzt	dicht

Überzugsbeispiel 9

[0085] In einem weiteren Versuch, den Einfluss von Konzentrationen der oleophoben Fluorpolymer-Festkörper zu bestimmen, wurden oben beschriebene ungesinterte Membranen auf Stahlringen gehalten. Die gehaltenen Membranen wurden mit der Zonyl®-7040-Emulsion, verdünnt in IPA mit einem Verhältnis von IPA zu Emulsion von etwa 3 : 1, spritzbeschichtet. Flüchtige Netzmittel wurden luftgetrocknet. Die behandelte Membran mit oleophoben Fluorpolymer-Festkörpern wurde für drei bis fünf Minuten auf 150°C erwärmt, um die Festkörper auf den Knoten und Fibrillen der behandelten Membranen zu koaleszieren. Die behandelten Membranen wurden getestet, und die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle angeführt. Es scheint, dass eine Verstopfung der Poren um so weniger erfolgt, je geringer die oleophoben Fluorpolymer-Festkörper sind.

<u>Probe Nr.</u>	<u>% Festkörper</u>	<u>Luftdurchlässigkeit</u>	<u>Standhalten</u> <u>IPA%</u>	<u>WDD</u>
9-1	20	0,569 CFM/ft ² (0,290 cm ³ /cm ² /s)	60	1515 g/m ² /d
9-2	20	0,311 CFM/ft ² (0,158 cm ³ /cm ² /s)	80-90	1535
9-3	20	0,14 CFM/ft ² (0,07 cm ³ /cm ² /s)	60-70	1554
9-4	25	0,191 CFM/ft ² (0,097 cm ³ /cm ² /s)	80	1491
9-5	25	0,02 CFM/ft ² (0,01 cm ³ /cm ² /s)	70	1438
9-6	25	0,117 CFM/ft ² (0,059 cm ³ /cm ² /s)	60	1367
9-7	30	0,443 CFM/ft ² (0,225 cm ³ /cm ² /s)	60-70	1371
9-8	30	0,006 CFM/ft ² (0,003 cm ³ /cm ² /s)	50-60	1175
9-9	30	0,044 CFM/ft ² (0,022 cm ³ /cm ² /s)	70-80	1394
Kontrolle	unbehandelt	2,77 CFM/ft ² (1,41 cm ³ /cm ² /s)	40	

Überzugsbeispiel 10

[0086] In einem Versuch, die Realisierbarkeit anderer möglicher Behandlungen und Netzmittel, die funktionieren könnten, zu untersuchen, wurde Zonyl[®]-7040-Emulsion in Aceton mit einem Verhältnis von Test-Netzmittel zu Emulsion von etwa 4 : 1 in einem Standgefäß verdünnt. Beim Mischen der verdünnten Emulsion schien sie ausgeflockt zu sein, da sie ein klumpig/suppiges Aussehen aufwies. Die verdünnte Emulsion wurde auf eine auf einem Stahlring gehaltene Membran aufgebracht. Die verdünnte Emulsion benetzte die Membran mit Mühe. Die Membran wies viele Flecken und Bereiche auf, die nicht befeuchtet waren. Die Membran wurde für drei Minuten auf 150°C erwärmt.

Überzugsbeispiele 11

[0087] In einem weiteren Versuch, die Realisierbarkeit anderer möglicher Behandlungen und Netzmittel, die funktionieren könnten, zu untersuchen, wurden mehrere Gemische von Chemikalien und Lösungsmitteln in einer Uhrglasschale getestet. Das Verfahren war, zwei Tropfen einer DWR-Test-Behandlung in eine Uhrglasschale zu geben. Der DWR-Test-Behandlung in der Uhrglasschale wurden zwölf Tropfen Test-Netzmittel hinzugefügt. Das resultierende Gemisch wurde auf Anzeichen für eine homogene Lösung, Koagulation oder Ausflockung geprüft. Die Ergebnisse sind nachstehend angeführt.

<u>Behandlung</u>	<u>Netzmittel</u>	<u>Ergebnis</u>
FC®-5102	Aceton	sehr stark ausgeflockt – hat körniges Aussehen
Foraperle® 503	Aceton	ausgeflockt, jedoch sehr kleine "Körner" auf Glas
Milliguard® 345	Aceton	stark ausgeflockt
Milliguard® 345	IPA	ausgeflockt – weist sehr feine Teilchengröße auf

Überzugsbeispiele 13

[0088] In einem weiteren Versuch, die Realisierbarkeit anderer möglicher DWR-Behandlungen, die funktionieren könnten, zu untersuchen, wurden mehrere Gemische von Chemikalien in einem Standgefäß getestet. Jede DWR-Behandlung wurde in IPA verdünnt. Sämtliche Gemische wurden mit 3,5% Festkörpern versprüht, um alle Materialien, die mit unterschiedlichen Festkörperkonzentrationen geliefert wurden, zu "normalisieren". Sämtliche Membranen wurden für drei Minuten bei 150°C "aushärten" gelassen. Die Ergebnisse sind nachstehend angeführt.

13-1 Beim Verdünnen von Zonyl® FMX (hergestellt von DuPont und erhältlich von CIBA) mit IPA flockten die Festkörper aus der Lösung aus. Nach einigem Stehen erschien oben eine klare Flüssigkeitsschicht. Dies scheint ein Abscheiden der Emulsion anzuzeigen. Als das Gemisch auf Membranen gesprüht wurde und die Festkörper koaleszierten und aushärteten, war keine Luftdurchlässigkeit zu verzeichnen, und das Standhalten gegenüber IPA% war gering.

13-2 Beim Verdünnen von Zonyl® 6700 (hergestellt von DuPont und erhältlich von CIBA) mit IPA flockten die Festkörper sofort aus und bildeten Körner. Das Gemisch wurde auf die Membran gesprüht und aushärten gelassen, die Membran nahm ein mattiertes (stumpfes) Aussehen an. Geringe Luftdurchlässigkeit wurde verzeichnet, und es wurde ein etwas besseres Standhalten gegenüber IPA% verzeichnet als in Beispiel 13-1.

13-3 Zonyl® 8300 (hergestellt von DuPont und erhältlich von CIBA) wurde mit IPA verdünnt. Es war kein Absetzen festzustellen, jedoch war etwas körnig aussehendes Präzipitat auf den Gefäßwänden zu erkennen. Das Gemisch wurde auf die Membran gesprüht und aushärten gelassen. Es wurde eine gute Luftdurchlässigkeit beobachtet und eine gute IPA-Festigkeit verzeichnet.

13-4 Foraperle® 503 (erhältlich von Elf Atochem) wurde mit IPA verdünnt. Es waren einige präzipitierte Festkörper auf den Seiten des Gefäßes zu bemerken, jedoch nicht so schlimm wie bei den vorangegangenen Beispielen (13-1 bis 13-3). Überzogene Membranen besaßen gemischte IPA%-Festigkeit mit einem Durchschnitt von etwa 40%, zeigten jedoch stellenweise 100%.

13-5 FC®-5102 V (erhältlich von 3M®) wurde mit IPA verdünnt. Es erfolgte starke Ausflockung und Kornbildung. Die überzogene Membran besaß ein mattiertes Aussehen. IPA-Festigkeit war recht gut (70–80%) ohne Luftdurchlässigkeit.

13-6 Scotchban® FC®-829A (erhältlich von 3M®) wurde mit IPA verdünnt. Scotchban® FC®-829A ist eine IPA-lösliche Lösung, keine Emulsion. Luftdurchlässigkeit war gut. IPA-Festigkeit war gering. Ölundurchlässigkeit war hoch. Diese Überzüge besitzen bekanntlich eine geringe Waschbeständigkeit.

13-7 Scotchban® FC®-807 (erhältlich von 3M) wurde mit IPA verdünnt. Scotchban® FC®-807 ist eine IPA-lösliche Lösung, keine Emulsion. Luftdurchlässigkeit war gut. IPA-Festigkeit war gering. Ölundurchlässigkeit war hoch.

Überzugsbeispiele 14

[0089] In einem weiteren Versuch, die Realisierbarkeit anderer möglicher Behandlungen und Netzmittel, die funktionieren könnten, zu untersuchen, wurden mehrere Gemische von Chemikalien und Lösungsmitteln in einer Uhrglasschale getestet. Das Verfahren war, zwei Tropfen einer DWR-Test-Behandlung in eine Uhrglasschale zu geben. Der DWR-Test-Behandlung in der Uhrglasschale wurden zwölf Tropfen IPA hinzugefügt. Die Zusammensetzung wurde mit einem Holzspan gerührt. Das resultierende Gemisch wurde auf Anzeichen für eine homogene Lösung, Koagulation oder Ausflockung geprüft. Die Ergebnisse sind nachstehend angeführt.

Behandlung
Zonyl®-FMX

Zonyl®-6700
Zonyl®-8300
Foraperle 503
FC-5102

Scotchban® FC-829A
Scotchban® FC-807

Erlebnis

schien stabil beim Mischen in der Uhrglasschale wies sandige, körnige Schwebstoffe auf, die beim Rühren ausfielen etwas Präzipitat festgestellt etwas Präzipitat und Ausflockung festgestellt extreme Ausflockung in Uhrglasschale beobachtet löslich in IPA löslich in IPA

[0090] Wenn die Behandlung nicht in IPA löslich zu sein schien, wurde sie als Fehlschlag betrachtet und nicht länger als ein potentieller Kandidat zur Behandlung zum Überziehen einer ePTFE-Membran angesehen. Wenn die Behandlung fehlschlug, wurden keine weiteren Versuche mit dieser Behandlung durchgeführt.

[0091] Es ist wichtig, nicht zu vergessen, dass das Wohlbefinden des Benutzers der Verbundmembran **12** das Haupt-Testkriterium ist und schwer zu quantifizieren ist. Wir glauben jedoch, dass aufgrund der gesteigerten Luftdurchlässigkeit der Verbundmembran **12** gemäß der vorliegenden Erfindung der Benutzerkomfort größer ist, als dies bisher für eine oleophobe, wasserdampfdurchlässige, wind- und flüssigkeitsfeste Membran bekannt war. Aus der obigen Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung werden für den Fachmann Verbesserungen, Veränderungen und Modifikationen erkennbar werden. Solche Verbesserungen, Veränderungen und Modifikationen innerhalb des Fachkönnens sollen von den beigefügten Ansprüchen abgedeckt sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung einer Membran mit einer wässrigen Dispersion, die Festkörper eines oleophoben Polymers aufweist, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Bereitstellen einer hydrophoben, oleophilen Membran mit Oberflächen, die eine Vielzahl von Poren definieren, welche sich durch die Membran erstrecken;
- Bereitstellen einer wässrigen Dispersion, die Festkörper eines oleophoben Fluorpolymers aufweist;
- Verdünnen der Dispersion des oleophoben Fluorpolymers mit einem wassermischbaren flüssigen Netzmittel;
- Benetzen von Oberflächen, welche die Poren in der Membran definieren, mit der verdünnten Dispersion des oleophoben Fluorpolymers;
- Entfernen des Netzmittels und anderer flüchtiger Substanzen von der Membran; und
- Koaleszieren der Festkörper in der Dispersion des oleophoben Fluorpolymers auf Oberflächen, welche die Poren in den Membranen definieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Schritt des Bereitstellens einer Membran das Bereitstellen einer Membran aus expandiertem Polytetrafluorethylen umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin der Schritt des Bereitstellens einer Membran das Bereitstellen einer mikroporösen Membran umfasst.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der Verdünnungsschritt das Verdünnen der Dispersion des oleophoben Fluorpolymers in dem Netzmittel umfasst, so dass die verdünnte Dispersion eine solche Oberflächenspannung und einen solchen relativen Kontaktwinkel aufweist, dass die resultierende verdünnte Dispersion imstande ist, Oberflächen zu benetzen, welche die Poren in der Membran definieren.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Schritt des Bereitstellens des oleophoben Fluorpolymers das Bereitstellen eines Polymers auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin der Schritt des Bereitstellens des Polymers auf Acrylbasis mit Fluorkohlenwasserstoff-Seitenketten das Bereitstellen einer Dispersion von Perfluoralkyl-Acryl-Copolymer-Festkörpern in Wasser umfasst.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin der Schritt des Verdünnens der Dispersion von oleophobem Fluorpolymer mit dem wassermischbaren flüssigen Netzmittel das Verdünnen der Dispersion mit einem Verhältnis von wassermischbarem Netzmittel zu Dispersion in einem Bereich von 1 : 5 bis 20 : 1 umfasst.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin der Schritt des Verdünnens der Dispersion von oleophobem Fluorpolymer mit einem wassermischbaren flüssigen Netzmittel das Verdünnen der Dispersion in einer Substanz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethanol, Isopropylalkohol, Methanol, n-Propanol, n-Butanol, N,N-Dimethylformamid, Methylethylketon und wasserlöslichen Glykolethern der E- und P-Reihe, umfasst.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin der Koaleszenzschritt das Erwärmen der behandelten Membran zwecks Koaleszenz oleophober Fluorpolymer-Festkörper auf Oberflächen, welche die Poren in der Membran definieren, ohne völliges Verstopfen der Poren umfasst.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin die durchschnittliche Teilchengröße des oleophoben Fluorpolymers etwa 0,15 Mikrometer beträgt.

11. Verbundmembran, umfassend:

- eine hydrophobe, oleophile Membran mit einer Struktur von Knoten und Fibrillen, in der die Oberflächen der Knoten und Fibrillen eine Vielzahl durchgängiger Poren definieren, die sich durch die Membran und zwischen Hauptseiten dieser Membran erstrecken;
- wobei die Membran wasserdampfdurchlässig, luftdurchlässig, wind- und flüssigkeitsfest ist und aus einem Material hergestellt ist, das dazu neigt, Öle und Schmutzstoffe zu absorbieren; und
- einen gleichmäßigen Überzug, der auf Oberflächen der Knoten und Fibrillen aufgebracht ist, wobei der gleichmäßige Überzug ein Perfluoralkyl-Acryl-Copolymer umfasst, wobei der gleichmäßige Überzug durch Aufbringen einer wässrigen Dispersion, die Festkörper des Perfluoralkyl-Acryl-Copolymers aufweist und mit einem wassermischbaren flüssigen Netzmittel verdünnt ist, und Koaleszieren der Festkörper in der Dispersion auf Oberflächen der Knoten und Fibrillen erhältlich ist.

12. Verbundmembran nach Anspruch 11, wobei die Membran eine expandierte Polytetrafluorethylen-Membran umfasst.

13. Verbundmembran nach einem der Ansprüche 11 oder 12, wobei die Membran mikroporös ist.

14. Verbundmembran nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei der gleichmäßige Überzug durch Verdünnen des Perfluoralkyl-Acryl-Copolymers mit einem wassermischbaren Netzmittel zur Bildung einer verdünnten Dispersion aufgebracht wird.

15. Verbundmembran nach Anspruch 14, wobei der Verdünnungsschritt ein Verdünnen umfasst, so dass die verdünnte Dispersion eine solche Oberflächenspannung und einen solchen relativen Kontaktwinkel aufweist, dass die verdünnte Dispersion imstande ist, Oberflächen zu benetzen, welche die Poren in der Membran definieren.

16. Verbundmembran nach einem der Ansprüche 14 oder 15, wobei das Perfluoralkyl-Acryl-Copolymer mit dem wassermischbaren Netzmittel mit einem Verhältnis von wassermischbarem Netzmittel zu Copolymer in einem Bereich von 1 : 5 bis 20 : 1 verdünnt wird.

17. Verbundmembran nach einem der Ansprüche 11 bis 16, wobei das wassermischbare Netzmittel aus der Gruppe bestehend aus Ethanol, Isopropylalkohol, Methanol, n-Propanol, n-Butanol, N,N-Dimethylformamid, Methylethylketon und wasserlöslichen Glykolethern der E- und P-Reihe ausgewählt ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

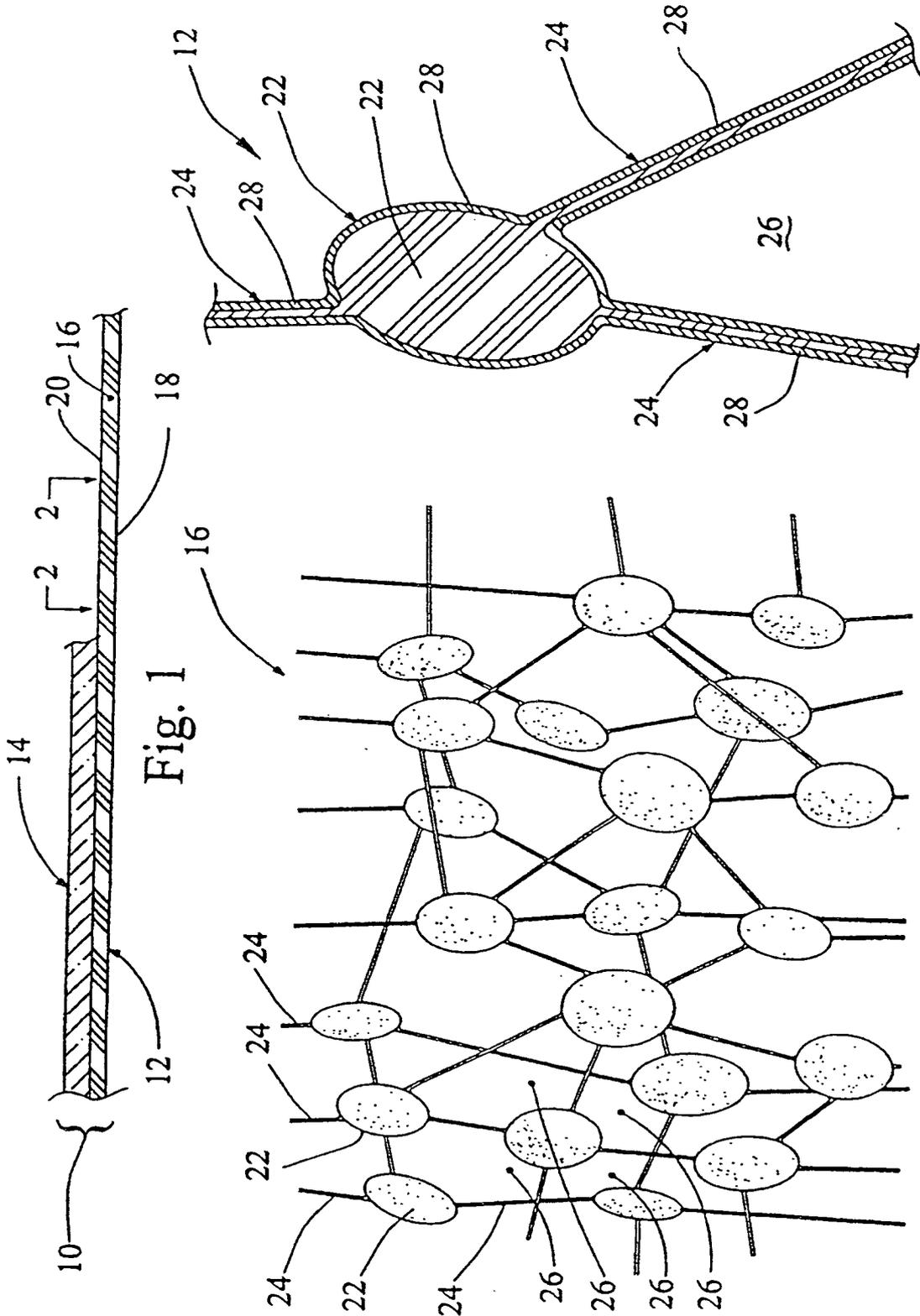


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

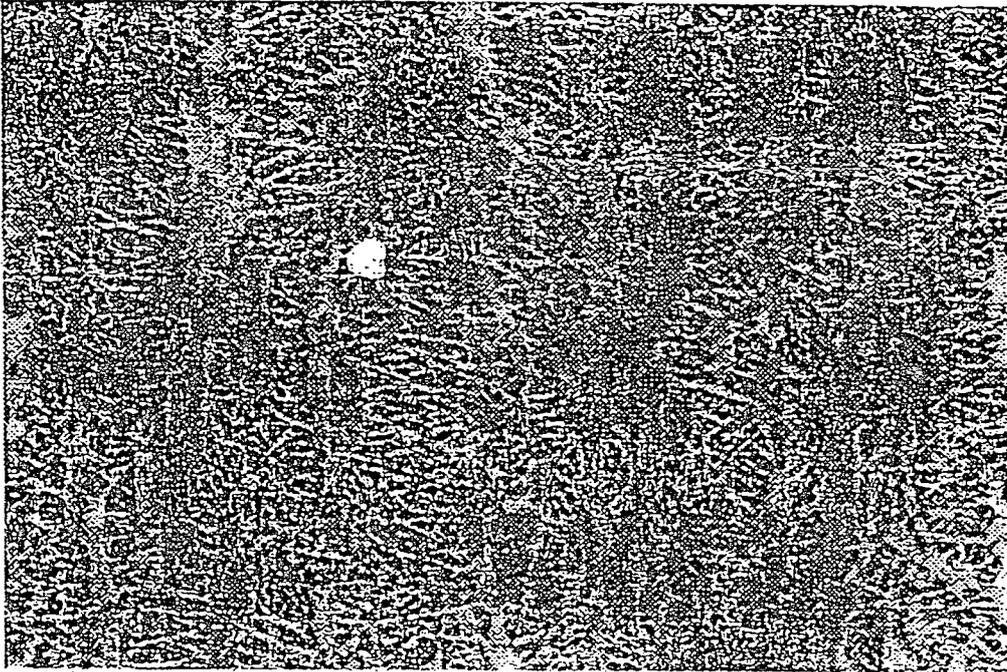


Fig. 6

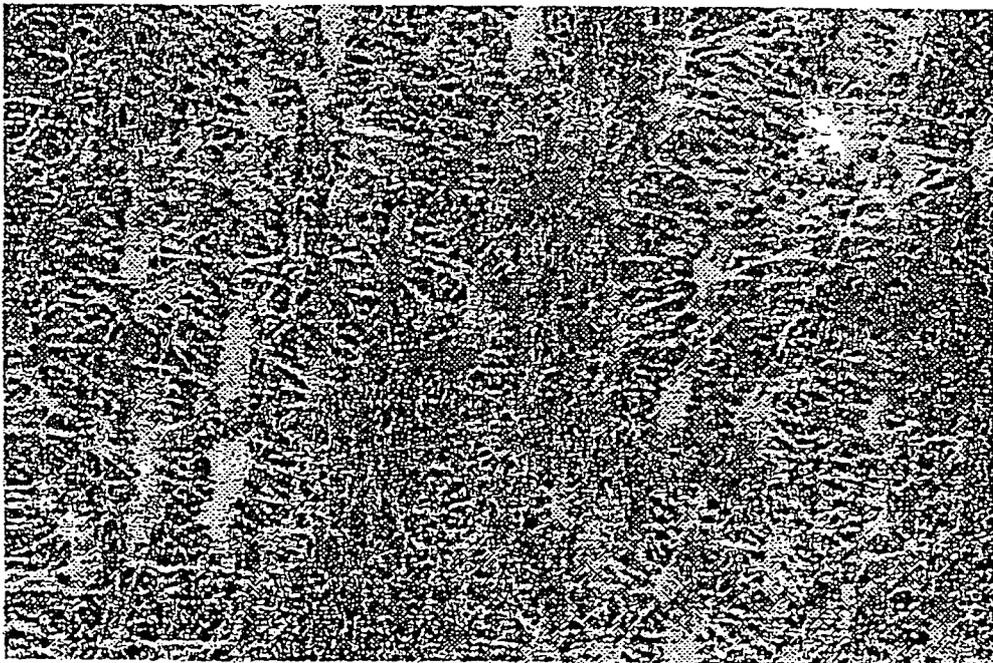


Fig. 7