

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4440470号
(P4440470)

(45) 発行日 平成22年3月24日(2010.3.24)

(24) 登録日 平成22年1月15日(2010.1.15)

(51) Int.Cl.

B01D 39/14 (2006.01)
D06M 10/02 (2006.01)

F 1

B01D 39/14
D06M 10/02E
D

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-558137 (P2000-558137)
 (86) (22) 出願日 平成11年6月21日 (1999.6.21)
 (65) 公表番号 特表2002-519483 (P2002-519483A)
 (43) 公表日 平成14年7月2日 (2002.7.2)
 (86) 國際出願番号 PCT/US1999/013917
 (87) 國際公開番号 WO2000/001737
 (87) 國際公開日 平成12年1月13日 (2000.1.13)
 審査請求日 平成18年6月15日 (2006.6.15)
 (31) 優先権主張番号 09/109,497
 (32) 優先日 平成10年7月2日 (1998.7.2)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セント・ポール, ポスト・オ
 フィス・ボックス 33427, スリーエ
 ム・センター
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 葉
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (72) 発明者 マービン・イー・ジョーンズ
 アメリカ合衆国 55133-3427 ミネ
 ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス
 ・ボックス 33427

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フッ素化エレクトレット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分子物品をフッ素化することによって表面のフッ素化が行われた表面改質された高分子纖維を有する不織ウェブ、を含むエレクトレットエアフィルターであって、前記不織ウェブが、E S C A によって検出したとき少なくとも45原子%のフッ素を含む、エレクトレットエアフィルター。

【請求項2】

前記不織ウェブが、C F₃ : C F₂ の測定方法に従って測定したとき少なくとも0.25のC F₃ : C F₂ 比を構成する、請求項1に記載のエレクトレットエアフィルター。

【請求項3】

E S C A によって検出したとき少なくとも50原子%のフッ素を含み、C F₃ : C F₂ の測定方法に従って測定したとき少なくとも0.45のC F₃ : C F₂ 比を有する不織高分子纖維ウェブを含むエレクトレットエアフィルター。

【請求項4】

前記不織高分子纖維ウェブが、C F₃ : C F₂ の測定方法に従って測定したとき、0.9より大きいC F₃ : C F₂ 比を有する、請求項3に記載のエレクトレットエアフィルター。

【請求項5】

前記不織高分子纖維ウェブの品質係数が少なくとも0.5 / mm H₂O である、請求項3に記載のエレクトレットエアフィルター。

10

20

【請求項 6】

前記不織高分子纖維ウェブが、ポリプロピレン、ポリ-(4-メチル-1-ペンテン)、またはそれらの組合せを含有するメルトプローミクロ纖維を含む、請求項3に記載のエレクトレットエアフィルター。

【請求項 7】

高分子ミクロ纖維を含む不織ウェブであって、 $CF_3 : CF_2$ の測定方法に従って測定したとき少なくとも 0.45 の $CF_3 : CF_2$ 比で CF_3 及び CF_2 を含む、表面のフッ素化された不織ウェブ、を含むエレクトレットエアフィルター。

【請求項 8】

1層以上の不織ウェブを含み、かつ品質係数が少なくとも 1.0 / $mm H_2O$ である、10 請求項7に記載のエレクトレットエアフィルター。

【請求項 9】

高分子物品が、 $CF_3 : CF_2$ の測定方法に従って測定したとき少なくとも 0.25 の $CF_3 : CF_2$ 比を構成するように、不織纖維高分子物品をフッ素化して表面がフッ素化された物品を製造する工程、及び

前記フッ素化された不織纖維高分子物品をエレクトレットを製造するのに十分であるよう²⁰ に帶電させる工程、

を含む、エレクトレットエアフィルターの作製方法。

【請求項 10】

前記不織纖維高分子物品が、纖維の有効直径が 1 ~ 50 マイクロメータであるミクロ纖維を含有する20 請求項9に記載の作製方法。

【請求項 11】

前記フッ素化された不織纖維高分子物品を水と接触させることによってエレクトレットを製造するのに十分であるように前記フッ素化された物品を帶電させる工程、及び前記物品を乾燥させる工程、を含む、請求項9に記載の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

この発明は、フッ素化エレクトレットの作製に関する。

【0002】

背景技術

不織高分子纖維ウェブの濾過特性は、前記ウェブをエレクトレットに、すなわち、準永久電荷を示す誘電体に変換することによって改善され得る。エレクトレットは、エーロゾルフィルターの粒子捕捉を向上させるのに有効である。エレクトレットは、例えば、エアフィルター、フェースマスク、及び呼吸用マスクなどのいろいろな装置、マイクロホン、ヘッドホン、及び静電記録計などの電気-音響装置の静電素子として有用である。

【0003】

エレクトレットは最近、直流(「DC」)コロナ帶電(例えば、米国特許第30,782号(ファン・ターンハウト)参照)、及び流水帶電(hydrocharging)(例えば、米国特許第5,496,507号(アンガジバンドラ)を参照のこと)などのいろいろな方法によって製造され、特定のエレクトレットの纖維を製造するために用いた溶融体中にフルオロケミカルを混入することによって改善され得る(例えば、米国特許第5,025,052号(クレイターら)を参照のこと)。40

【0004】

エレクトレットフィルターが接触する粒子及び汚染物質の多くはそのウェブの濾過能力を妨げる。液体エーロゾル、例えば、特に油状エーロゾルは、エレクトレットフィルターにそれらのエレクトレットの向上した濾過効率を低下させる傾向がある(例えば、米国特許第5,411,576号(ジョーンズら))。

【0005】

多数の方法が、濾過効率の低下を償うために開発された。1つの方法は、ウェブの層を付

50

加するかまたはエレクトレットフィルターの厚さを増大させることによってエレクトレットフィルター中の不織高分子ウェブの量を増大させる工程を含む。しかしながら、付加的なウェブは、エレクトレットフィルターの呼吸抵抗を増大させ、エレクトレットフィルターの重量及び嵩を増し、エレクトレットフィルターのコストを増大させる。油状エーロゾルに対するエレクトレットフィルターの耐性を改善するための別の方は、フルオロケミカルオキサゾリジノン、フルオロケミカルピペラジン、及び過フッ素化アルカンなどの溶融加工性フルオロケミカル添加剤を含有する樹脂からエレクトレットフィルターを形成する工程を含む。（例えば、米国特許第5,025,052号（クレイターら）を参照のこと）。前記のフルオロケミカルは溶融加工可能であるのがよく、すなわち、特定のエレクトレットの繊維ウェブに用いられるミクロ繊維を形成するために用いた溶融加工条件下で実質的に劣化しないのがよい。（例えば、公開第97/07272号（ミネソタマイニングアンドマニュファクチャーリング）を参照のこと）。

【0006】

発明の要旨

1つの態様において、本発明は、高分子物品をフッ素化することによって表面のフッ素化が行われた表面改質された高分子物品を備えるエレクトレットを特徴としている。1つの実施態様において、前記の物品は、E S C Aによって検出したとき少なくとも約45原子%のフッ素を含有する。別の実施態様において、前記の物品は、C F₃ : C F₂の測定方法に従って測定したとき少なくとも約0.25のC F₃ : C F₂比を有する。他の実施態様において、前記の物品は、C F₃ : C F₂の測定方法に従って測定したとき少なくとも約0.45のC F₃ : C F₂比を有する。

【0007】

1つの実施態様において、前記物品の品質係数（Q u a l i t y F a c t o r）は、少なくとも約0.25 / mm H₂O、（好ましくは少なくとも約0.5 / mm H₂O、より好ましくは少なくとも約1 / mm H₂O）である。

【0008】

いくつかの実施態様において、前記物品は、不織高分子繊維ウェブを備える。前記の不織高分子繊維ウェブのための適した繊維の例には、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエステル、ハロゲン化ポリビニル、ポリスチレン、及びそれらの組合せなどがある。特に有用な繊維には、ポリプロピレン、ポリ-（4-メチル-1-ペンテン）、及びそれらの組合せなどがある。1つの実施態様において、前記物品は、メルトブロー（m e l t b l o w n）ミクロ繊維を含有する。

【0009】

別の態様において、本発明は、E S C Aによって検出したとき少なくとも約45原子%のフッ素を有すると共にC F₃ : C F₂の測定方法に従って測定したとき少なくとも約0.45のC F₃ : C F₂比を有する高分子物品を備えるエレクトレットを特徴としている。別の実施態様において、前記のエレクトレットは、E S C Aによって検出したとき少なくとも約50原子%のフッ素を含み、C F₃ : C F₂の測定方法に従って測定したとき少なくとも約0.25のC F₃ : C F₂比を有する。

【0010】

他の態様において、本発明は、上に記載されたエレクトレットを備える呼吸用マスクを特徴としている。更に他の態様において、本発明は、上に記載されたエレクトレットを備えるフィルターを特徴としている。

【0011】

1つの態様において、本発明は、（a）高分子物品をフッ素化して表面がフッ素化された物品を製造する工程、及び（b）フッ素化された物品をエレクトレットを製造するのに十分であるように帯電させる工程、を含むエレクトレットの作製方法を特徴としている。1つの実施態様において、前記の方法は、フッ素化された物品を水と接触させることによってエレクトレットを製造するのに十分であるように前記フッ素化された物品を帯電させる工程、及び前記物品を乾燥させる工程、を有する。前記の方法は、上に記載されたエレク

10

20

30

40

50

トレットを作製するために有用である。別の実施態様において、前記の方法は、エレクトレットを製造するのに十分な時間及び圧力で水の噴射または水の粒子の流れをフッ素化された物品上に衝突させることによってフッ素化された物品を帯電させる工程、及び前記物品を乾燥させる工程、を含む。

【0012】

他の実施態様において、前記方法は、放電（例えば、大気圧での交流コロナ放電）下で高分子物品をフッ素化する工程を含む。1つの実施態様において、前記の方法は、元素のフッ素、フルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、フッ素化硫黄、フッ素化窒素及びそれらの組合せからなる群から選択されたフッ素含有種を含有する雰囲気中で前記の高分子物品をフッ素化する工程を含む。適したフッ素含有種の例には、 C_5F_{12} 、 C_2F_6 、 CF_4 、ヘキサフルオロプロピレン、 SF_6 、 NF_3 及びそれらの組合せなどがある。

10

【0013】

他の実施態様において、前記の方法は、元素のフッ素を含有する雰囲気中で前記の高分子物品をフッ素化する工程を含む。

【0014】

他の実施態様において、前記のエレクトレットの作製方法は、(A)(i)フッ素含有種及び不活性ガスを含有する雰囲気中で、及び(ii)放電下で不織高分子繊維ウェブをフッ素化して表面がフッ素化されたウェブを製造する工程、及び(B)フッ素化されたウェブをエレクトレットを製造するのに十分であるように帯電させる工程、を含む。

【0015】

20

他の態様において、本発明は、エーロゾルを上に記載されたエレクトレットに通して汚染物質を除去する工程を含む濾過方法を特徴としている。

【0016】

本発明のフッ素化エレクトレットは、フッ素化されていないエレクトレットに対して相対的に高い油状ミスト耐性を示す。

【0017】

用語の説明

本発明に関して、これらの用語は、以下に記載した意味を有する。

【0018】

「エレクトレット」は、準永久電荷を示す誘電体を意味する。用語「準永久」は、電荷の減衰の特有の時定数が、エレクトレットが用いられる時間より長いことを意味する。

30

【0019】

「表面改質された」は、表面の化学構造がその常態から変化させられたことを意味する。

【0020】

「表面のフッ素化」は、表面（例えば、物品の表面）の上にフッ素原子が存在することを意味する。

【0021】

「フッ素含有種」は、例えば、フッ素原子、元素のフッ素、及びフッ素含有ラジカルなど、フッ素原子を含有する分子及び部分を意味する。

【0022】

40

「フッ素化する」は、化学物質反応、収着、縮合、または他の適した手段によってフッ素含有種を気相から物品に移すことによってフッ素原子を物品の表面に配することを意味する。

【0023】

「エーロゾル」は、固体または液体の形状の懸濁粒子を含有する気体を意味する。

【0024】

「汚染物質」は、粒子及び/または粒子であると概して考えることができない他の物質（例えば、有機蒸気）を意味する。

【0025】

好みしい実施態様の説明

50

前記エレクトレットは、高分子物品をフッ素化することによって製造された表面改質された高分子物品（例えば、不織高分子纖維ウェブ）を備える。前記エレクトレットは好ましくは、油状ミスト耐性を提供するために十分に表面がフッ素化されている。油状ミスト耐性の1つの評価基準は、エレクトレットがエーロゾルによる攻撃の間にその品質係数をどのくらい維持するかということである。品質係数を、ジオクチルフタレート（「DOP」）の初期の透過の試験（「DOP試験」）から得られた結果から計算することができる。DOP試験はまた、フィルターの電荷状態の相対的な評価基準を提供する。DOP試験手順は、約30秒間、6.9cm/sの面速度でDOPエーロゾルを試料中に圧入し、示差圧力計で試料全体にわたる圧力低下（mmH₂O単位で測定した圧力低下）を測定し、DOP透過のパーセント（DOPPe n%）を測定することを必要とする。品質係数（QF）（1/mmH₂O単位で測定）を、次式によりこれらの値から計算することができる。
10

【数1】

$$QF[1/\text{mmH}_2\text{O}] = -\ln \frac{\text{DOP 透過} (\%)}{\frac{100}{\text{圧力低下} [\text{mmH}_2\text{O}]}}$$

所与の流量での品質係数がより高くなると、エレクトレットの濾過性能がより良好になる。
20

【0026】

好ましいエレクトレットの品質係数は、少なくとも約0.25/mmH₂O、好ましくは少なくとも約0.5/mmH₂O、より好ましくは少なくとも約1.0/mmH₂Oである。
。

【0027】

化学分析のための電子分光分析法（「ESCA」）（X線電子分光分析法（「XPS」）としても周知である）が、表面のフッ素化の1つの評価基準を提供する。好ましくはエレクトレットの表面は、ESCAによって分析されるとき少なくとも約45原子%のフッ素、より好ましくは少なくとも約50原子%のフッ素を示す。ESCAは、試験片の最外側の表面（すなわち、約10~50）の元素の組成を分析する。ESCAを用いてヘリウム及び水素以外の周期表中のすべての元素を検出することができる。
30

【0028】

前記のエレクトレットはまた、以下の実施例の節に記載したCF₃：CF₂比の測定方法に従って測定したときエレクトレットの表面のCF₃：CF₂比が少なくとも約0.25、好ましくは少なくとも約0.45であり、より好ましくは0.9より大きい。

【0029】

1つの実施態様において、前記のエレクトレットは、例えば、メルトプローミクロ纖維、ステープルファイバー、フィブリル化フィルム、及びそれらの組合せなどの纖維を含有する不織高分子纖維ウェブを備える。前記の纖維を樹脂から形成することができる。好ましくは前記の樹脂は、熱可塑性の非導電性、すなわち、10¹⁴ohm-cmより大きい抵抗率を有する樹脂である。前記纖維を形成するために用いた樹脂は、導電率を増大させるかまたはそれがなければ纖維が静電荷を受け取り保持する能力を妨げることがある帯電防止剤などの材料を実質的に含まないのがよい。
40

【0030】

有用な熱可塑性樹脂の例には、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-（4-メチル-1-ペンテン）、及びそれらの組合せなどのポリオレフィン、ハロゲン化ビニルポリマー（例えば、ポリ塩化ビニル）、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル及びそれらの組合せなどがある。

【0031】

例えば、顔料、紫外線安定剤、酸化防止剤、及びそれらの組合せなどの添加剤を前記の樹脂にブレンドすることができる。

【0032】

前記のエレクトレットは、メルトプローミクロ纖維などのミクロ纖維を含めて、高分子纖維を含有する不織ウェブを含んでもよい。ウェンテ、ヴァンA.著、「Superfine Thermoplastic Fibers」、Industrial Eng. Chemistry, Vol. 48, 1342~1346ページ、及び1954年5月25日発行、ウェンテらによる「Manufacture of Super Fine Organic Fibers」と題されたネイバーリサーチラボラトリーズのレポートNo. 4364に記載されているようにメルトプローミクロ纖維を作製することができる。
メルトプローミクロ纖維は好ましくは、デイビーズ、C.N.、「The Separation of Airborne Dust and Particles」、Institution of Mechanical Engineers、ロンドン、会報1B、1952年に明らかにされた方法に従って計算したとき、纖維の有効直径が1~50マイクロメータ(μm)より小さい範囲である。纖維エレクトレットフィルターの吹込みミクロ纖維は一般に、纖維の有効直径が約3~30マイクロメータ、好ましくは約7~15マイクロメータである。

【0033】

ステープルファイバーが存在することにより、メルトプローミクロ纖維だけから作られたウェブよりロフティーな、より濃密でないウェブが提供される。好ましくは前記のエレクトレットは、70重量%より多いステープルファイバーを含有する。ステープルファイバーを含有するウェブは、米国特許第4,118,531号(ハウサー)に開示されている。

【0034】

不織高分子纖維ウェブを含有するエレクトレットの基本重量は好ましくは、約10~500g/m²、より好ましくは約10~100g/m²の範囲である。不織高分子纖維ウェブの厚さは好ましくは、約0.25~20mm、より好ましくは約0.5~2mmである。

【0035】

エレクトレットの不織高分子ウェブはまた、例えば、米国特許第3,971,373号、(ブラウン)、4,100,324号(アンダーソン)、及び4,429,001号(コルピンら)に開示された粒状物質を含有することができる。

【0036】

エレクトレットの作製

任意に、表面を改質するための放電下で、高分子物品をフッ素化し、フッ素化された物品を帶電してエレクトレットを製造することによって、前記のエレクトレットを作製することができる。

【0037】

前記のフッ素化プロセスは、フッ素含有種を含有する雰囲気に高分子物品を暴露することによってフッ素原子を含有するように高分子物品の表面を改質する工程を含む。前記のフッ素化プロセスを、大気圧でまたは減圧下で行うことができる。前記のフッ素化プロセスは好ましくは、物品の表面にフッ素原子を付加するのを汚染物質が妨げないように制御された雰囲気中で行われる。前記の雰囲気は、実質的に酸素及び他の汚染物質を含まないのがよい。好ましくは、前記の雰囲気は0.1%より少ない酸素を含有する。

【0038】

前記の雰囲気中に存在しているフッ素含有種を、室温で気体であるか、加熱するとき気体になるか、または気化され得るフッ素化化合物から得ることができる。フッ素含有種の有用な供給源の例には、フッ素原子、元素のフッ素、フルオロカーボン(例えば、C₅F₁₂、C₂F₆、CF₄、及びヘキサフルオロプロピレン)、ヒドロフルオロカーボン(例えば、CF₃H)、フッ素化硫黄(例えば、SF₆)、フッ素化窒素(例えば、NF₃)の他、例えばCF₃OCCF₃などのフルオロケミカル、及び例えばFluorinert FC-

10

20

30

40

50

43などの商標 Fluorinert(ミネソタ州のミネソタマイニングアンドマニュファクチャリングカンパニー製)として市販のフルオロケミカル、及びそれらの組合せなどがある。

【0039】

フッ素含有種の雰囲気は、例えば、ヘリウム、アルゴン、窒素、及びそれらの組合せなどの不活性な希釈ガスを含んでもよい。

【0040】

フッ素化プロセスの間に適用される放電は、フッ素含有種の供給源の存在下で適用されるとき、高分子物品の表面の化学的性質を改質することができる。放電はプラズマ、例えば、グロー放電プラズマ、コロナプラズマ、無声放電プラズマ(誘電バリア放電プラズマ及び交流(「AC」)コロナ放電とも称される)、及びハイブリッドプラズマ、例えば、大気圧でのグロー放電プラズマ、及び疑似グロー放電の形である。好ましくは、プラズマは大気圧でのACコロナ放電プラズマである。有用な表面改質放電プロセスの例は、米国特許第5,244,780号、米国特許第4,828,871号、及び米国特許第4,844,979号に記載されている。

10

【0041】

他のフッ素化プロセスは、元素のフッ素に対して不活性である液体中に高分子物品を浸漬する工程、及び前記の液体中に元素のフッ素ガスを通気して表面のフッ素化された物品を製造する工程、を含む。フッ素に対して不活性である有用な液体の例には、過ハロゲン化液、例えば、パフォーマンスフルイドPF-5052(ミネソタマイニングアンドマニュファクチャリングカンパニー製)などの過フッ素化液などがある。前記の液体中に通気される元素のフッ素含有ガスには、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びそれらの組合せなどの不活性ガスを挙げることができる。

20

【0042】

高分子物品を帯電してエレクトレットを製造することは、例えば、流水帯電、すなわち、物品に電荷を与えるのに十分であるように物品を水と接触させ、その後、物品を乾燥させること、及びDCコロナ帯電など、いろいろな技術を用いて達成され得る。前記の帯電プロセスを、物品の1つ以上の表面に適用することができる。

【0043】

有用な流水帯電プロセスの例の1つは、濾過を向上させるエレクトレットの電荷をウェブに与えるのに十分な時間及び圧力で水のジェットまたは水の粒子の流れを物品上に衝突させ、次いで物品を乾燥させる工程を含む。物品に与えられた濾過を向上させるエレクトレットの電荷を最適にするために必要な圧力は、用いた噴霧機のタイプ、物品を形成するポリマーのタイプ、ポリマーへの添加剤のタイプ及び濃度、物品の厚さ及び密度によって変化する。約10~約500psi(69~3450kPa)の範囲の圧力が適している。流水帯電の適した方法の例が、米国特許第5,496,507号(アンガジバンドラ)に記載されている。

30

【0044】

水のジェットまたは水の粒子の流れは、何れの適した噴霧装置によって提供されてもよい。有用な噴霧装置の1つの例は、水圧で纖維を絡み合わせるために用いられる装置である。

40

【0045】

適したDCコロナ放電プロセスの例は、米国特許第30,782号(ファン・ターンハウト)、米国特許第31,285号(ファン・ターンハウト)、米国特許第32,171号(ファン・ターンハウト)、米国特許第4,375,718号(ワッズワースラ)、米国特許第5,401,446号(ワッズワースラ)、米国特許第4,588,537号(クラッセラ)、及び4,592,815号(ナカオ)に記載されている。

【0046】

本明細書に記載した方法によって形成されたフッ素化エレクトレットは、例えば、マイクロホン、ヘッドホン及びスピーカーなどの電子音響装置、液体フィルターの他、例えば高

50

圧静電発電機、静電記録計、呼吸用マスク（例えば、プレフィルター、カニスタ及び交換できるカートリッジ）、加熱、換気、空調、及びフェースマスク内の粉塵粒子制御装置における静電素子として用いるのに適している。

【0047】

本発明は、更に以下の例によって記載される。

【0048】

実施例

試験手順

実施例で用いた試験手順は、次の通りである。

【0049】

CF₃ : CF₂の測定方法

ESCAデータを、非単色MgK α 線供給源及び表面に対して45度の電子放出角（electron take off angle）を用いて PHI 5100 ESCAシステム（ミネソタ州、エデンプレイリーのフィジカルエレクトロニクス製）で集めた。炭素(1s)スペクトルを、PHI（ミネソタ州、エデンプレイリーのフィジカルエレクトロニクス製）によって供給された非線形最少二乗ルーチンを用いてピーク調整した。このルーチンは、線形バックグラウンド消去、及び成分のピークのためにガウスピーク形状を用いた。前記のスペクトルは、285.0 eVの炭化水素のピークを基準とした。CF₃及びCF₂成分は、それぞれ約294 eV及び292 eVに位置するピークとして同定された（ストローベルら、J. Polymer Sci. A: Polymer Chemistry, Vol. 25, 1295~1307ページ（1987年）に記載されている方法による）。CF₃ : CF₂比は、CF₃及びCF₂成分のピーク領域の比を表す。

【0050】

初期のジオクチルフタレートの透過（DOP）及び圧力低下試験の手順

初期のDOP透過を測定するために、70~140 mg/m³の濃度の直径0.3マイクロメータのジオクチルフタレート（DOP）粒子（4つのオリフィスを有するTSI No. 212噴霧機及び30psiのきれいな空気を用いて作られた）を、42.5 L/分の速度（毎秒6.9センチメートルの面速度）で直径4.5インチであるフィルター媒体の試料中に圧入した。読み取り値が安定するまで、試料を30秒間、DOPエーロゾルに暴露する。透過は、光学散乱箱、エアテクニーケインク製のパーセントペニトレーションメーター モデル TPA-8Fで測定される。

【0051】

試料全体にわたる圧力低下が、電子圧力計を用いて42.5 L/分（6.9 cm/秒の面速度）の流量で測定される。圧力低下を、水のmm単位（「mm H₂O」）で記録する。

【0052】

DOP透過及び圧力低下を用いて、次式：

【数2】

$$QF[1/mm H_2O] = \frac{-\ln \frac{DOP \text{ 透過} (\%)}{100}}{\text{圧力低下 } [mm H_2O]}$$

によってDOP透過の自然対数（ln）から品質係数「QF」を計算する。初期QFが高くなると、より良好な初期濾過性能を示す。QFの減少は、濾過性能の低下と有効に相關する。

【0053】

DOP負荷試験

DOP負荷は、DOP透過及び圧力低下試験で用いた同じ試験装置を用いて測定される。

10

20

30

40

50

試験試料を秤量し、次いで最小暴露量が少なくとも約130ミリグラムとなるように少なくとも45分間、DOPエーロゾルに暴露した。DOP透過及び圧力低下を、試験中に少なくとも毎分1回、測定した。集められたDOPの質量を、透過、フィルターウェブの質量、及び暴露の間にフィルターウェブ上に集められたDOPの全質量（「DOP負荷」）の測定値からそれぞれの測定区間について計算する。

【0054】

コロナフッ素化

実施例1

纖維の有効直径が7.5マイクロメータ（ μm ）、基本重量が 62 g/m^2 である、エクソン3505Gポリプロピレン樹脂（エクソン製）から作製した吹込みポリプロピレンミクロ纖維を、ウェンテ、ヴァンA.著、「Superfine Thermoplastic Fibers」、Industrial Eng. Chemistry, Vol. 48, 1342~1346ページに記載されているように作製した。

10

【0055】

次に、吹込みミクロ纖維ウェブを、1m/分の支持体スピードで2000Wのコロナ電力に相当する、 34 J/cm^2 のコロナエネルギーのヘリウム雰囲気中1容量%の C_2F_6 中でACコロナによってフッ素化した。ACコロナフッ素化処理は、ポリ（エチレンテレフタレート）1.5mmで覆われた直径40cmのニッケルメッキされたアルミニウムロールからなるグランドロールを有する、いわゆる「双-誘電」電極構成を備え、再循環する加圧水を用いて23の温度に維持されたACコロナシステム内で行われた。電力供給された電極は、それぞれ15mm平方の断面及び35cmの有効長を有する15の独立のセラミック被覆電極（英国、チームのシャーマントリーターズリミテッド製）からなった。前記の電極はモデルRS48-B（4kW）可変-周波数電源（ニューヨーク州、ロチェスターのENIパワーシステムズインク製）に接続された。ACコロナ中に散逸した正味電力を、ENI電源に組み込まれた方向電力計で測定した。出力電力の周波数を、最適なインピーダンス整合（最小の反射電力）を得るために約16kHzに手作業で調整した。

20

【0056】

ACコロナシステムを制御された環境内に密閉した。処理の前に、ACコロナ処理システムを囲む雰囲気をヘリウムでバージし、次に、電極付近に導入した、ヘリウム中の1容量%の C_2F_6 の100リットル/分で連続的に洗い流した。

30

【0057】

前記のミクロ纖維ウェブを、厚さ0.05mmの二軸延伸ポリプロピレン（BOPP）のキャリヤーフィルム上にテープでとめ、次いで、前記のキャリヤーフィルムがグランドロールと接触しているようにグランドロール上に置き、吹込みミクロ纖維ウェブの一方の面に放電を起こさせた。処理後、吹込みミクロ纖維ウェブを裏返し、キャリヤーフィルムに再びテープでつけ、第1の処理と同じ条件下で2回目、ACコロナ処理し、吹込みミクロ纖維ウェブの他方の面に放電を起こさせた。

【0058】

実施例2

基本重量が 100 g/m^2 である、G100フィルトレートフィブリル化フィルムウェブ（ミネソタマイニングアンドマニュファクチャーリング製）を、実施例1に記載した方法に従ってコロナフッ素化したが、ただし、グランドロールを25の温度に維持した。

40

【0059】

実施例3

Aspun PE-6806ポリエチレン樹脂（ミシガン州、ダウケミカルカンパニー製）から作製した、基本重量が 107 g/m^2 であるポリエチレンメルトブローミクロ纖維ウェブを、実施例2に記載した方法に従ってコロナフッ素化した。

【0060】

実施例4

基本重量が 200 g/m^2 である、ポリエステルステープルファイバーウェブ（ロジャー

50

スコ-ポレーション製)を、実施例2に記載した方法に従ってコロナフッ素化した。

【0061】

実施例5

基本重量が50g/m²及び纖維の有効直径が8.1μmである、TPX MX-007ポリ-4-メチル-1-ペンテン樹脂(三井)から作製されたポリ-4-メチル-1-ペンテンメルトブローミクロ纖維ウェブを、実施例2に記載された方法に従ってコロナフッ素化した。

【0062】

実施例6~9

実施例6~9を実施例1の手順に従って作製したが、ただし、フッ素含有種の供給源は次の通りであった。1%のCF₄(実施例6)、及び0.1%のヘキサフルオロプロピレン(実施例7)、0.1%のC₅F₁₂(実施例8)、及び1.0%のC₅F₁₂(実施例9)。

10

【0063】

実施例1~9の試料ウェブのそれぞれの表面の化学的性質を、PHI5100 ESCAシステムを用いるESCA分析によって測定した。CF₃:CF₂比を、上に記載された方法に従ってESCAデータから実施例1~9の試料のそれぞれについて測定した。結果を表Iに原子%単位で記録する。

【0064】

【表1】

表I

20

実施例	炭素	窒素	酸素	フッ素	CF ₃ :CF ₂
1	43		5.7	51	1.09
2	44		6.2	50	1.37
3	49	0.2	8.2	42	1.10
4	42	0.5	7.8	49	0.99
5	44	0.0	2.9	53	1.19
6	41		3.5	55	0.86
7	41		2.7	56	0.97
8	42		6.4	52	0.91
9	43		5.2	51	0.89

30

【0065】

流水帶電

実施例10

実施例1で上に記載したように作製したフッ素化ポリプロピレン吹込みミクロ纖維ウェブを、10cm離して取付けた、真空スロットの7cm上に中心に合わせた1対のスプレーイングシステムズティージェット9501噴霧機ノズルから脱イオン水を約90psiの静水圧で前記のウェブに噴霧しながら、5cm/秒(cm/秒)の速度で真空スロット上を通過させた。次に、前記の試料を裏返し、ウェブの両側が水を噴霧されるように、もう一度、脱イオン水の噴霧中を通過させた。次いで、脱イオン水噴霧機を取り除き、前記ウェブを再び真空スロット上を通過させ、過剰な水を取り除いた。次に、前記のウェブを吊し、周囲条件で乾燥させた。

40

【0066】

実施例11

実施例5に従って作製したフッ素化ポリ-4-メチル-1-ペンテンメルトブローミクロ纖維ウェブを、実施例10の手順に従って帶電させた。

【0067】

実施例10A~11A

実施例10A及び11Aを、それぞれ、実施例10及び11の方法に従って作製したが、ただし、コロナフッ素化の後及び流水帶電の前に、実施例10A及び11Aのフッ素化さ

50

れたウェブの各々を、約10分間、140（300F）でアニールにかけた。

【0068】

実施例13、15、16、18及び20

実施例13、15、16、18及び20を、実施例10の手順に従って帯電したが、ただし、実施例13、15、16、18及び20の各々に用いたフッ素化高分子繊維ウェブは以下の通りであった。上記の実施例3に従って作製したフッ素化ポリエチレンミクロ繊維ウェブ（実施例13）、実施例4に従って作製したフッ素化ポリエステルスチールファイバーウェブ（実施例15）、実施例2に従って作製したフッ素化G100フィルトレーントフィブリル化フィルムウェブ（実施例16）、基本重量が約200g/m²であり、実施例1に記載した方法に従ってコロナフッ素化されたフッ素化ポリプロピレンニードル穿孔ウェブ（エクソン3505ポリプロピレン樹脂の12デニール/繊維の繊維）（実施例18）、基本重量が46g/m²及び繊維の有効直径が3.7μmであり、実施例1に記載した方法に従ってコロナフッ素化されたが、ただし、1%のC₂F₆の代わりに0.2%のC₅F₁₂を用いた、ポリプロピレン溶融細繊維ウェブ（実施例20）。

10

【0069】

DCコロナ帯電

実施例12

実施例3のフッ素化ポリエチレンメルトプローミクロ繊維ウェブを、次のようにDCコロナ放電を用いて帯電した。前記のフッ素化ウェブを、アルミニウム接地平面に接触して置き、そして次に、接地平面に約0.01mA/cm（コロナ供給源の長さ）の電流を維持しながら、正電気のDCコロナ供給源下を空気中約1.2メートル/分の速度で通過させた。コロナ供給源から地面までの距離は約4cmであった。

20

【0070】

実施例14、17、19

実施例14、17及び19を、実施例12の手順に従って帯電したが、ただし、実施例14、17及び19の各々のためのフッ素化高分子繊維ウェブは以下の通りであった。実施例4の手順に従って作製したフッ素化ポリエステルスチールファイバーウェブ（実施例14）、基本重量が約200g/m²であり、実施例1に記載した方法に従ってコロナフッ素化されたフッ素化ポリプロピレンニードル穿孔ウェブ（エクソン3505ポリプロピレン樹脂の12デニール/繊維の繊維）（実施例17）、基本重量が46g/m²及び繊維の有効直径が3.7μmであり、実施例1に記載した方法に従ってコロナフッ素化されたが、ただし、1%のC₂F₆の代わりに0.2%のC₅F₁₂を用いた、フッ素化ポリプロピレン溶融細繊維ウェブ（実施例19）。

30

【0071】

実施例21～35

実施例21～35を、ポリプロピレン吹込みミクロ繊維ウェブをフッ素化することによって作製したが、ただし、実施例21～35の各々のフッ素供給源は以下の通りであった。1%のC₂F₄（実施例21～23）、1%のC₂F₆（実施例24～26）、0.1%のヘキサフルオロプロピレン（実施例27～29）、0.1%のC₅F₁₂（実施例30～32）、及び1.0%のC₅F₁₂（実施例33～35）。

40

【0072】

次に、実施例23、26、29、32、及び35のフッ素化ウェブを、実施例10に記載した流水帯電プロセスに従って帯電させた。

【0073】

次いで、実施例22、25、28、31及び34のフッ素化ウェブを、実施例12に記載したDCコロナ帯電プロセスに従って帯電させた。

【0074】

実施例10～35のエレクトレットの各々のDOP透過の%（「%DOP PEN」）、圧力低下（mmH₂O）、及び品質係数（「QF」）を、上に記載した初期DOP透過及び圧力低下試験手順に従って求めた。結果を表IIにまとめる。

50

【0075】

【表2】

表II

実施例	% DOP PEN	圧力低下	QF
10	0.119	3.65	1.84
10A	0.140	3.21	2.05
11	2.45	1.46	2.54
11A	0.778	1.60	3.04
12	56.1	1.14	0.51
13	38.1	1.15	0.84
14	78.3	0.38	0.64
15	65.6	0.41	1.03
16	27.3	0.40	3.25
17	70.4	0.19	1.85
18	37.6	0.19	5.15
19	0.81	10.58	0.46
20	0.006	11.3	0.86
21	55.6	2.83	0.21
22	15.0	3.28	0.58
23	0.288	3.09	1.89
24	54.1	3.05	0.20
25	14.3	3.32	0.59
26	0.243	3.08	1.95
27	59.0	2.81	0.19
28	16.2	2.80	0.65
29	0.276	2.90	2.03
30	52.5	3.15	0.20
31	14.0	3.11	0.68
32	0.250	2.99	2.00
33	45.3	3.10	0.26
34	14.9	2.93	0.65
35	0.244	3.14	1.92

10

20

30

【0076】

実施例36～39

4つのフッ素化されたポリプロピレンミクロ纖維ウェブを実施例1に従って作製したが、ただし、フッ素含有種の供給源は、次の通りであった。0.1%のヘキサフルオロプロピレン（「HFP」）（実施例36及び38）及び0.1%のC₅F₁₂（実施例37及び39）。

【0077】

実施例36及び37は更に、実施例10の流水帯電の帯電手順に従って前記のフッ素化ポリプロピレンウェブを帯電させる工程を含んだ。

40

【0078】

実施例38及び39は更に、実施例12のDCコロナ帯電の手順に従って前記のフッ素化ポリプロピレンウェブを帯電させる工程を含んだ。

【0079】

実施例36～39を、上に記載されたDOP負荷試験にかけた。実施例36～39の各々のDOP透過の%対DOP負荷（ウェブ上で採取されたグラム単位のDOPの量）を、上に記載されたDOP負荷試験手順に従って測定した。得られたデータを、以下の通り図1及び2のDOP透過の%対DOP負荷（グラム）としてプロットする。実施例36及び37（それぞれ×及び黒丸で示した）（図1）、及び実施例38及び39（それぞれ×及び黒丸で示した）（図2）。

50

【0080】

実施例40

基本重量が 61 g/m^2 であるポリプロピレンミクロ纖維ウェブの7インチ×7インチの試料を、窒素雰囲気下に置いた。窒素中で希釈した5容量%の元素のフッ素の気体混合物を、10分間、1.01/分の速度でポリプロピレンミクロ纖維ウェブ中に通過させた。次に、フッ素濃度を窒素中で希釈した10容量%に増加させ、更に20分間、1.01/分の速度でウェブ中に通過させた。

【0081】

次に、前記の試料をE S C Aによって分析し、 $\text{CF}_3 : \text{CF}_2$ の上記の測定方法に従って測定したとき、62原子%のフッ素及び0.59の $\text{CF}_3 : \text{CF}_2$ 比を有することが確認された。10

【0082】

次いで、前記の試料を、実施例12で上に記載したようにDCコロナ放電を用いて帯電させ、上に記載されたDOP負荷試験にかけた。得られたデータを、図3のDOP透過の%対DOP負荷(グラム)としてプロットする。

【0083】

実施例41

基本重量が 20 g/m^2 及びウェブ幅が15cmであるポリプロピレン吹込みミクロ纖維ウェブを、 C_5F_{12} 環境内で真空グロー放電処理した。グロー放電処理を真空室内で行った。真空室は、吹込みミクロ纖維ウェブの連続処理のために巻出口ーラー、グロー放電電極、及び巻取ローラーからなるロールを突き合わせたグロー放電装置を備えた。2つのステンレス鋼電極は平行板の配置にあり、各電極は幅20cm、長さ33cmであり、それらは2.5cmの間隔で隔置された。上の電極は接地され、下の電極は13.56MHz rf発電機(プラズマ・サーモ)によって電力供給された。前記のウェブは、ウェブの一方の側が放電が行われるように上の接地された電極と接触させられて、2つの電極の間を移動した。20

【0084】

吹込みミクロ纖維ウェブのロールを0.1トールの圧力の C_5F_{12} の蒸気下で巻出口ーラー上に載せた後、吹込みミクロ纖維ウェブを、17cm/分の速度で電極の中に送り、プラズマへの暴露時間が2分となった。放電電力は50Wであった。第1面を処理した後、真空室を脱気し、ウェブロールを巻出口ーラー上に戻し、ウェブの他方の面を処理させた。ウェブの第2面の処理を第1面と同じ条件下で行った。フッ素化後に、実施例41を実施例12で上に記載したプロセスに従ってDCコロナ帯電した。30

【0085】

実施例41のDOP透過の%(「%DOP PEN」)を、上に記載された初期のDOP透過及び圧力低下試験の手順に従って測定した。結果を表IIIにまとめる。

【0086】

【表3】

表III

負荷時間(分)	DOP透過の%	
	実施例14	
0.5		28
10		28

【0087】

他の実施態様は、以下のクレームの範囲内にある。前記のエレクトレットは不織高分子纖維ウェブに対して記載されたが、エレクトレットは、例えば、1998年6月18日に出願された、「*Structured Surface Filter Media*」(インスレーラ)と題された米国特許出願第09/106,506号(代理人整理番号53640

10

20

30

40

50

3 2 U S A 2 A) に記載された高分子物品など、いろいろな高分子物品であり得る。

【 0 0 8 8 】

上に引用した特許及び特許出願のすべてを本願明細書全体に引用したものとする。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 実施例 3 6 及び 3 7 についての D O P 透過の % 対 D O P 負荷のプロットである。

【 図 2 】 実施例 3 8 及び 3 9 についての D O P 透過の % 対 D O P 負荷のプロットである。

【 図 3 】 実施例 4 0 についての D O P 透過の % 対 D O P 負荷のプロットである。

【 図 1 】

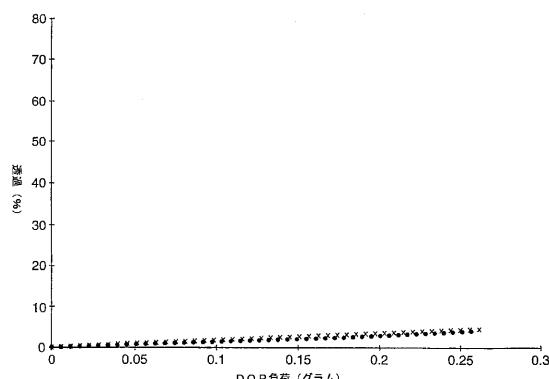


Fig. 1

【 図 2 】

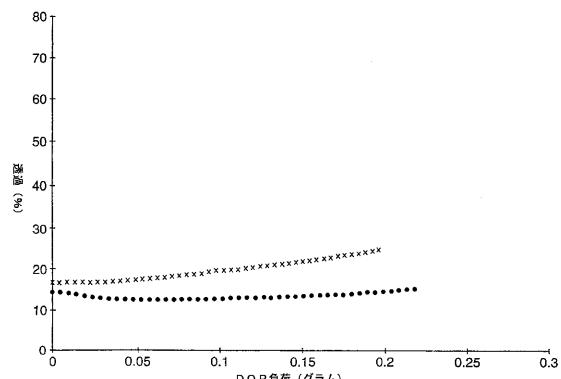


Fig. 2

【 図 3 】

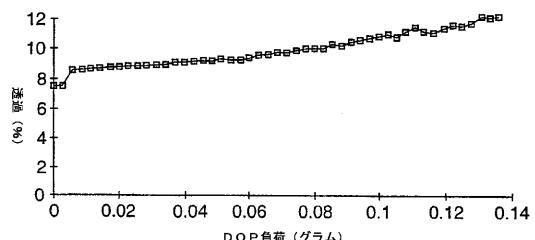


Fig. 3

フロントページの続き

- (72)発明者 クリストファー・エス・ライオンズ
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3
3427
- (72)発明者 デイビッド・ビー・レッドモンド
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3
3427
- (72)発明者 ジェフリー・エル・ソロモン
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3
3427
- (72)発明者 セイド・エイ・アンガドジバンド
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3
3427

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開昭60-060789(JP, A)
特開平06-134225(JP, A)
特開平08-224414(JP, A)
特開平06-218211(JP, A)
特開平01-232038(JP, A)
特開平08-224413(JP, A)
特開平06-047218(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M10/00-15/715
B01D39/00-41/04
B32B 1/00-43/00