



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109561771 B

(45) 授权公告日 2021.01.08

(21) 申请号 201780048033.5

(22) 申请日 2017.06.06

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109561771 A

(43) 申请公布日 2019.04.02

(30) 优先权数据  
62/348,462 2016.06.10 US  
62/348,524 2016.06.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.01.31

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2017/036062 2017.06.06

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/214085 EN 2017.12.14

(73) 专利权人 奥升德功能材料运营有限责任公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 H·P·斯库茨 W·S·容  
S·E·奥斯本 C·A·特拉斯克

(74) 专利代理机构 深圳市百瑞专利商标事务所  
(普通合伙) 44240

代理人 金辉

(51) Int.Cl.  
D04H 1/00 (2006.01)

审查员 杨博

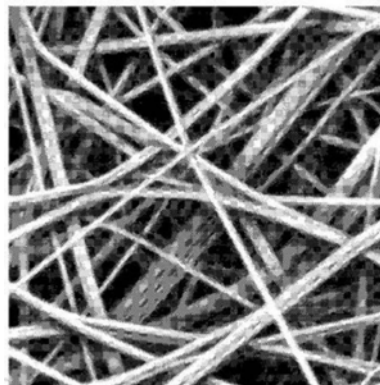
权利要求书2页 说明书11页 附图15页

### (54) 发明名称

溶液纺丝聚酰胺纳米纤维非织造织物

### (57) 摘要

公开了一种聚合物、其应用和制造纳米纤维非织造产品的方法,其包括:提供可纺丝的聚酰胺聚合物组合物,其包括聚酰胺在适当溶剂中的溶液,其中该聚酰胺具有30-300的相对黏度;大于 $1\text{gm/m}^2$ 的基重,将聚酰胺聚合物组合物溶液纺丝成多个纳米纤维,该多个纳米纤维具有小于1微米(1000纳米)的平均纤维直径;并将该纳米纤维形成为所述非织造产品,从而其具有小于1微米(1000纳米)的平均纳米纤维直径。优选地,非织造产品是选自下列工艺的溶液纺丝:(i)使用旋转喷丝头的离心纺丝或(ii)二相推进剂气体纺丝,其包括将液体形式的聚酰胺聚合物组合物与加压气体一起通过形成纤维的通道挤出。适当的溶剂包括甲酸、硫酸、三氟乙酸,六氟异丙醇(HFIP)和包括间甲酚的酚。



1. 一种纳米纤维非织造产品,所述纳米纤维非织造产品包括具有30-300的相对黏度的聚酰胺,所述相对粘度是根据ASTM D789方法使用含有8.4%重量的聚酰胺溶液测量的,所述溶液的溶剂包含10%重量的水和90%重量的甲酸,所述聚酰胺在至少5000rpm的喷丝头旋转速度下离心纺丝或用穿过纺丝通道的推进剂气体的二相推进剂气体纺丝成纳米纤维,并转化成平均纳米纤维直径小于1000纳米和基重大于1gm/m<sup>2</sup>的纳米纤维的非织造产品。

2. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其特征在于,所述聚酰胺是尼龙6,6。

3. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其特征在于,所述聚酰胺是尼龙6,6与尼龙6的共聚物、共混物或合金。

4. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其特征在于,当在23±1℃下在空气流速下在透气性测试仪上测量时,所述纳米纤维非织造产品具有小于10CFM/ft<sup>2</sup>的5gm/m<sup>2</sup> (GSM) 归一化透气性值。

5. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其特征在于,所述聚酰胺具有40-52.5的相对黏度。

6. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其特征在于,所述聚酰胺在至少7500rpm的喷丝头旋转速度下离心纺丝成纳米纤维。

7. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其特征在于,所述纳米纤维具有250-325纳米的平均直径。

8. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其特征在于,所述非织造产品具有30gm/m<sup>2</sup> (GSM) 或更小的基重。

9. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其特征在于,所述非织造产品具有4-10GSM的基重。

10. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其结合在过滤介质中。

11. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其结合在透气织物中。

12. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其结合在服装中。

13. 根据权利要求1所述的纳米纤维非织造产品,其结合在鞋类中。

14. 一种制备纳米纤维非织造产品的方法,所述方法包括:

(a) 提供可纺丝的聚酰胺聚合物组合物,其包括聚酰胺在适当溶剂中的溶液,其中所述聚酰胺具有30-300的相对黏度,所述相对粘度是根据ASTM D789方法使用含有8.4%重量的聚酰胺溶液测量的,所述溶液的溶剂包含10%重量的水和90%重量的甲酸;

(b) 将所述聚酰胺聚合物组合物在至少5000rpm的喷丝头旋转速度下或用穿过纺丝通道的推进剂气体的二相推进剂气体离心溶液纺丝成多个纳米纤维,所述多个纳米纤维具有小于1微米(1000纳米)的平均纤维直径;

(c) 将所述纳米纤维形成为非织造产品,从而所述非织造产品具有小于1000纳米的平均纳米纤维直径,并且

(d) 所述非织造产品具有大于1gm/m<sup>2</sup>的基重。

15. 根据权利要求14所述的制备纳米纤维非织造产品的方法,其特征在于,所述溶液纺丝聚酰胺选自:(i) 使用旋转喷丝头的离心纺丝或(ii) 二相推进剂气体纺丝,其包括将液体形式的所述聚酰胺聚合物组合物与加压气体一起通过形成纤维的通道挤出。

16. 根据权利要求14所述的制备纳米纤维非织造产品的方法,其特征在于,所述溶剂包

括从以下选取的溶剂:甲酸、硫酸、三氟乙酸、六氟异丙醇 (HFIP) 和包括间甲酚的酚。

17. 根据权利要求16所述的制备纳米纤维非织造产品的方法,其特征在于,所述溶剂包括甲酸。

18. 根据权利要求14所述的制备纳米纤维非织造产品的方法,其特征在于,所述聚酰胺组合物包括尼龙6,6。

19. 根据权利要求14所述的制备纳米纤维非织造产品的方法,其特征在于,所述聚酰胺具有40-52.5的相对黏度。

20. 根据权利要求14所述的制备纳米纤维非织造产品的方法,其特征在于,所述纳米纤维具有100-500纳米的直径。

21. 根据权利要求14所述的制备纳米纤维非织造产品的方法,其特征在于,所述非织造产品具有30gm/m<sup>2</sup> (GSM) 或更小的基重。

## 溶液纺丝聚酰胺纳米纤维非织造织物

[0001] 优先权声明

[0002] 本国际申请基于2016年6月10日提交的标题为“Solution-Spun Polyamide Nanofiber Nonwovens”(溶液纺丝聚酰胺纳米纤维非织造织物)的美国临时申请序列No.62/348,462和2016年6月10日提交的标题为“Polyamide Nanofiber Nonwovens”(聚酰胺纳米纤维非织造织物)的美国临时申请序列No.62/348,524,在此要求其优先权并将其公开内容通过引用并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及用于空气过滤的聚酰胺纳米纤维非织造织物,用于服装和包装的透气织物以及其他应用。

### 背景技术

[0004] 本技术领域已知包括纳米纤维和微纤维的聚合物膜,并用于包括与过滤介质和服装连接的各种目的。用于形成细微多孔聚合物结构的已知技术包括干凝胶和气凝胶膜形成,静电纺丝,熔喷,以及具有旋转喷丝头的离心纺丝和使用推进剂气体通过细通道挤出的两相聚合物。

[0005] 卢斯滕贝格(Lustenberger)的,标题为“Nanofiber Filtering Material for Disposable/Reusable Respirators”(用于一次性/可重复使用的呼吸器的纳米纤维过滤材料)的美国专利申请公布No.US 2014/0097558 A1大体涉及制造过滤介质(例如个人防护设备口罩或呼吸器)的方法,其结合了静电纺丝工艺在凸模上形成纳米纤维,其例如可以是人脸的形状。再参见卢斯滕贝格(Lustenberger)的标题同为“Nanofiber Filtering Material for Disposable/Reusable Respirators”(用于一次性/可重复使用的呼吸器的纳米纤维过滤材料)的美国专利申请公开No.US 2015/0145175 A1。

[0006] 应急传感器技术(Emergent Sensor Technologies)的WO 2014/074818 A2公开了用于从液体中选择性过滤目标化合物或元素的纳米纤维网和干凝胶。还描述了用于形成纳米纤维网和干凝胶的方法,用于使用纳米纤维网和干凝胶处理液体的方法,和用于使用纳米纤维网和干凝胶分析目标化合物或元素的方法。

[0007] 乐斯菲斯服装公司(The North Face Apparel Corp.)的WO 2015/003170 A2涉及由超细纤维网构成的非织造织物,即具有纳米级或微米级范围直径的纤维,用于具有例如具有透气性的预定程度的防水性或具有透气性的预定程度的防风性的物品中。

[0008] 乐斯菲斯服装公司(The North Face Apparel Corp.)的WO 2015/153477 A1涉及纤维结构,该纤维结构适用于作为用于绝缘或垫料的填充材料,包括:包括预定纤维长度的主纤维结构;次纤维结构,该次纤维结构包括沿主纤维的长度间隔开的多个相对较短的环。在列举出的用于形成纤维机构的技术中包括静电纺丝、熔喷、熔体纺丝和离心纺丝。参见第18页第8-12行。记载的产品模仿鹅绒,具有550-900范围的充绒量。(第40页第9-13行)

[0009] 唐纳森公司(Donaldson Company Inc.)的US 7008465涉及可清洁的高效过滤介

质结构及用途。公开了具有纳米纤维层的过滤结构和系统,该纳米纤维层包括具有约 $3 \times 10^{-7}$ 至 $6 \times 10^{-5}$  gm/cm<sup>2</sup>的基重的聚合材料。

[0010] 虽然提出了各种技术和材料,但传统产品在制造成本、可加工性和产品性能方面还有许多需要改进的地方。

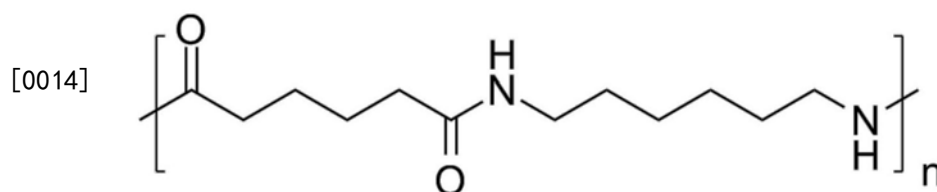
## 发明内容

[0011] 本文公开了制备纳米纤维非织造织物产品的方法,其包括:

[0012] 提供可纺丝的聚酰胺聚合物组合物,其包括在适当溶剂中的聚酰胺的溶液,其中该聚酰胺具有30-300的相对黏度;将聚酰胺聚合物组合物溶液纺丝成多个纳米纤维,该多个纳米纤维具有小于1000纳米的平均纤维直径;并将该纳米纤维形成为所述非织造产品,从而其具有小于1000纳米的平均纳米纤维直径。优选地,非织造产品是选自下列工艺的溶液纺丝:(i)使用旋转喷丝头的离心纺丝或(ii)二相推进剂气体纺丝,其包括将液体形式的聚酰胺聚合物组合物与加压气体一起通过形成纤维的通道挤出。适当的溶剂包括甲酸、硫酸、三氟乙酸,六氟异丙醇(HFIP)和包括间甲酚的酚。

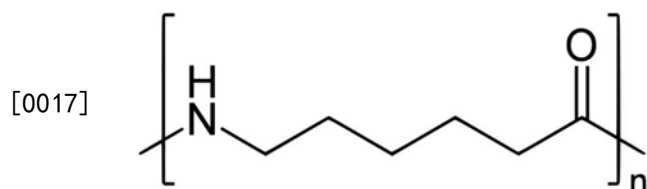
[0013] 特别优选的聚酰胺包括:

尼龙 6,6



[0015] 以及尼龙6,6与

[0016] 尼龙 6



[0018] 的共聚物、共混物和合金。

[0019] 其他实施例包括包含有尼龙6,6或尼龙6或具有上述重复单元的共聚物的或由尼龙6,6或尼龙6或具有上述重复单元的共聚物制备的尼龙衍生物、共聚物、共混物和合金,包括但不限于:N6T/66、N612、N6/66、N11和N12,其中“N”表示尼龙。在这里,“N”在有或没有编号的情况下互换使用,本领域的技术人员将认识到尼龙的意思。另一优选的实施例包括高温尼龙和包含其的共混物、衍生物或共聚物。此外,另一优选的实施例包括由长链二元酸制备的长链脂肪族聚酰胺,和包含其的共混物、衍生物或共聚物。

[0020] 聚酰胺的相对黏度的优选范围包括:35-300、40-255、35-100、35-55和40-52.5。优选的基重包括大于1 gm/m<sup>2</sup>。

[0021] 参考示出本发明的纳米纤维非织造织物的图1A、1B、2A、2B理解本发明。图1A示出了低放大倍率下示例3和4的纳米纤维非织造织物,而图1B示出了更高放大倍率的相同产品。图1A和1B的产品由具有51的相对黏度的尼龙聚酰胺制成,并且该产品具有288纳米的平

均纳米纤维直径。图2A和2B是有由具有42的相对黏度的材料制成的示例1和2的产品的相似显微照片,并且该产品具有302纳米的平均纤维直径。

[0022] 产品了展现了令人惊讶的过滤效率。虽然宏观结构相对致密,但产品的透气性值特别令人惊讶,因为产品保持对空气可渗透。从而本发明的产品特别适合于过滤、服装和包装中的应用,以下对这些性能起重要作用的领域进行了详细描述。

## 附图说明

[0023] 以下参考附图详细描述了本发明,其中相同的标号表示相同的部件,并且其中:

[0024] 图1A是由具有51的相对黏度的尼龙6,6制成的纳米纤维非织造产品在570X放大倍率下的显微照片;

[0025] 图1B是图1A的产品在20,500X放大倍率下的显微照片;

[0026] 图2A是由具有42的相对黏度的尼龙6,6制成的纳米纤维非织造产品在560X放大倍率下的显微照片;

[0027] 图2B是图2A的产品在22,000X放大率下的显微照片;

[0028] 图3是离心纺丝装置和纤维分配系统的示意透视图;

[0029] 图4是图3的装置的示意图;

[0030] 图5是与本发明有关可用的两相推进剂气体纺丝系统的示意图;

[0031] 图6详细描述了示例1的结果,特别是,图6A是纤维直径对计数的曲线图;图6B是示出过滤效率的柱状图;图6C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图6D是透气性的柱状图;

[0032] 图7详细描述了示例2的结果,特别是,图7A是纤维直径对计数的曲线图;图7B是示出过滤效率的柱状图;图7C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图7D是透气性的柱状图;

[0033] 图8详细描述了示例3的结果,特别是,图8A是纤维直径对计数的曲线图;图8B是示出过滤效率的柱状图;图8C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图8D是透气性的柱状图;

[0034] 图9详细描述了示例4的结果,特别是,图9A是纤维直径对计数的曲线图;图9B是示出过滤效率的柱状图;图9C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图9D是透气性的柱状图;

[0035] 图10详细描述了示例A的结果,特别是,图10A是纤维直径对计数的曲线图;图10B是示出过滤效率的柱状图;图10C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图10D是弗雷泽透气性(Frazier Air permeability)的柱状图;

[0036] 图11详细描述了示例B的结果,特别是,图11A是纤维直径对计数的曲线图;图11B是示出过滤效率的柱状图;图11C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图11D是弗雷泽透气性的柱状图;

[0037] 图12详细描述了示例C的结果,特别是,图12A是纤维直径对计数的曲线图;图12B是示出过滤效率的柱状图;图12C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图12D是弗雷泽透气性的柱状图;

[0038] 图13详细描述了示例D的结果,特别是,图13A是纤维直径对计数的曲线图;图13B

是示出过滤效率的柱状图;图13C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图13D是弗雷泽透气性的柱状图;

[0039] 图14详细描述了示例E的结果,特别是,图14A是纤维直径对计数的曲线图;图14B是示出过滤效率的柱状图;图14C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图14D是弗雷泽透气性的柱状图;

[0040] 图15详细描述了示例F的结果,特别是,图15A是纤维直径对计数的曲线图;图15B是示出过滤效率的柱状图;图15C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图15D是弗雷泽透气性的柱状图;以及

[0041] 图16详细描述了示例G的结果,特别是,图16A是纤维直径对计数的曲线图;图16B是示出过滤效率的柱状图;图16C是示出过滤效率测试观察到的压降的柱状图;以及图16D是弗雷泽透气性的柱状图。

### 具体实施方式

[0042] 仅为说明的目的,以下结合附图详细描述本发明。本发明限定在所附的权利要求中。本文使用的术语具有与下列定义一致的一般含义;GSM以克每平方米表示基重,RV表示相对黏度等。

[0043] 除非另有说明,百分比值、百万分率 (PPM) 等表示基于组合物的重量的重量百分比或重量份数。

[0044] US 2015/0107457和US 2015/0111019中进一步引用了典型的术语和测试方法。例如,术语“纳米纤维非织造产品”表示大量基本上随机定向的纤维的网状物,,其中肉眼无法在纤维的排列中识别出整体的重复结构。纤维可以彼此粘合在一起,或可以是不粘合和缠结的,以使网状物具有强度和完整性。纤维可以是短纤维或连续纤维,并可以包括单一材料或多种材料,或作为不同纤维的组合亦或作为各自由不同材料组成的类似纤维的组合。纳米纤维非织造产品主要由纳米纤维构成。“主要地”表示在网状物中超过50%的纤维是纳米纤维。术语“纳米纤维”表示具有小于1000纳米的数均直径的纤维。在非圆形剖面的纳米纤维的情况下,这里使用的术语“直径”指的是最大的剖面尺寸。

[0045] 基重可以通过ASTM D-3776确定并以g/m<sup>2</sup>报告。

[0046] “基本由...组成”和类似的术语指的是列举的成分,并排除会本质上改变组合物或制品的基本和新颖特征的其他成分。除非另有说明或显而易见,当组合物或制品包括90重量%或更多列举的或列出的成分时,组合物或物品基本上由列举的或列出的成分组成。也就是说,该术语排除了大于10%的未列举的成分。

[0047] 在未指明的范围内,除非另有说明,用于确定平均纤维直径和过滤效率的测试方法如Hassan et al., J Membrane Sci., 427, 336-344, 2013中所示。

[0048] 使用透气性测试仪测量透气性,该测试仪可从精密仪器公司 (Precision Instrument Company), 哈格斯顿, MD (Hagerstown, MD) 获得。透气性定义为在指定压头下23 ± 1°C下通过一片材料的空气流速。通常表述为在0.50英寸 (12.7毫米) 水压下的立方英尺每分钟每平方英尺, cm<sup>3</sup>每秒每平方厘米或以给定体积的持续时间每单位面积片材。以上所指的仪器能够测量从0到约5000立方英尺每分每平米英尺测试面积的渗透性。为了对比渗透性的目的,将透气性值归一化为5GSM基重是方便的。这通过测量样品 (通常@0.5"H<sub>2</sub>O) 的

透气性值和基重来完成,然后将实际透气性值乘以以GSM计的实际基重与5的比值。例如,如果15GSM基重的样品具有10CFM/ft<sup>2</sup>的值,其归一化的5GSM透气性值为30CFM/ft<sup>2</sup>。

[0049] 如本文所使用的,聚酰胺组合物和相同的术语指的是包含聚酰胺的组合物,该组合物包括共聚物、聚合物共混物、合金和衍生物。适当的合金可以包括例如20重量%的尼龙6、60重量%的尼龙6,6和20重量%聚酯。在使用合金的情况下,可能需要使用精选的溶剂或溶剂的共混物以优化结果。在聚酰胺组合物基本由聚酰胺组成的情况下,优选的溶剂包括从下列选取的溶剂:甲酸、硫酸、三氟乙酸、六氟异丙醇(HFIP)和包括间甲酚的酚。

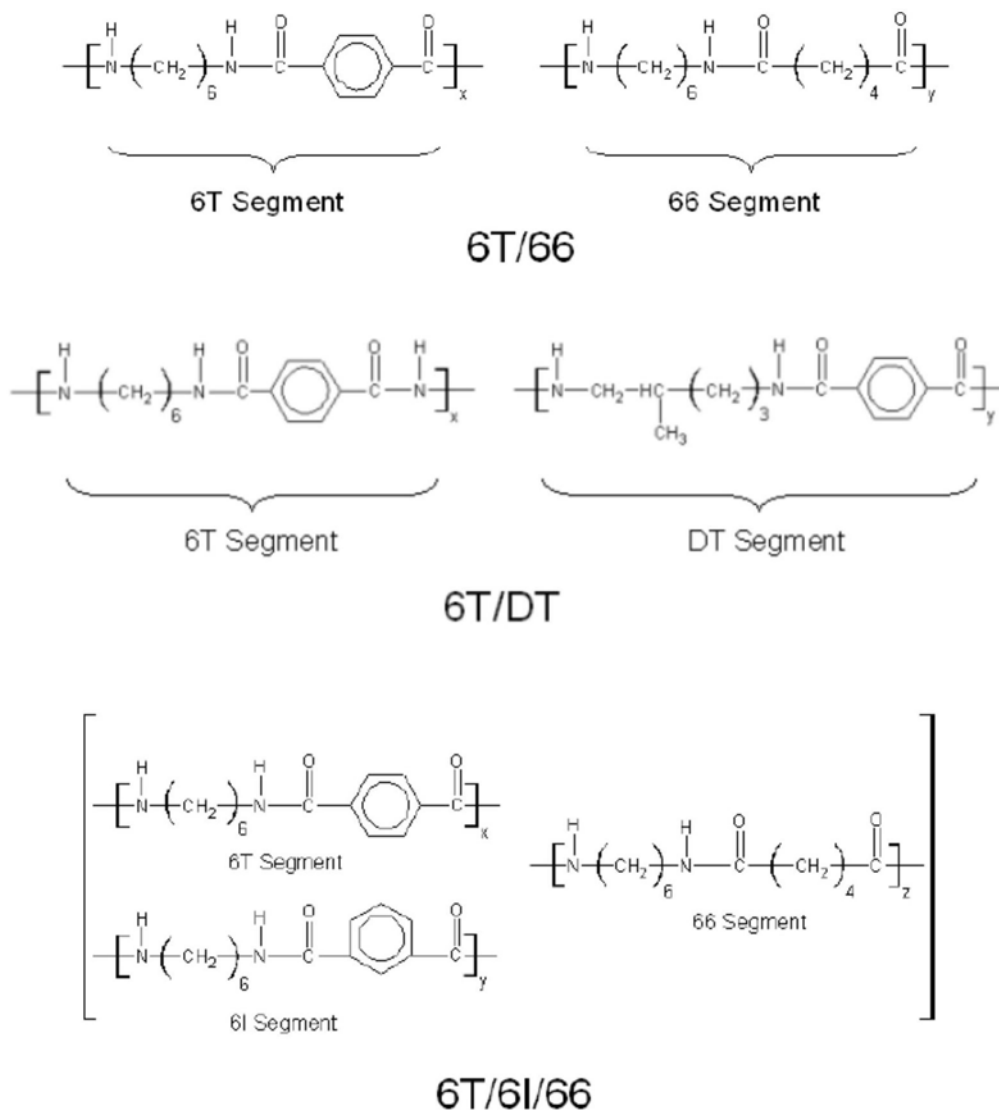
[0050] 示例性的聚酰胺和聚酰胺组合物在Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.18, pp.328-371 (Wiley 1982) 中描述,其公开内容通过引用而并入。

[0051] 简单来说,聚酰胺是包含作为主聚合物链的组成部分的循环酰胺基团的产品。线性聚酰胺尤其令人感兴趣,并且可以由本领域所熟知的双官能团单体缩合而成。聚酰胺通常指的是尼龙。虽然它们通常被认为是缩合的聚合物,聚酰胺还通过加成聚合形成。这个制备方法对单体为循环内酰胺(即尼龙6)的某些聚合物尤其重要。特殊聚合物和共聚物及其制备参见以下专利:Haering等的标题为“Process for Preparing Highly Viscous Polyhexamethyleneadipamide”(用于制备高黏度聚己二酰己二胺的工艺)的美国专利No.4,760,129;Toki等的标题为“Process for Production of Polyamides, Polyamides Produced by Said Process and Polyamide Film or Sheet”(生产聚酰胺的工艺,通过所述工艺生产的聚酰胺和聚酰胺膜或片)美国专利No.5,504,185;Anolick等的标题为“Process for Increasing the Molecular Weight of Polyamides and Other Condensation Polymers”(用于提高聚酰胺和其他缩合聚合物的分子量的工艺)的美国专利No.5,543,495;Dujari等的标题为“Linear Very High Molecular Weight Polyamides and Process for Producing Them”(线性高分子量聚酰胺及其生产工艺)的美国专利No.5,698,658;Marks等的标题为“Method for Manufacturing Poly(Hexamethylene Adipamide) from Monomethyladipate and Hexamethylenediamine”(由己二酸三甲酯和六亚甲基二胺制备聚(己二酰己二胺)的方法)的美国专利No.6,011,134;Wiltzer等的标题为“Process and Device for the Standardized Continuous Production of Polyamides”(用于标准化聚酰胺的连续生产的工艺和设备)的美国专利No.6,136,947;Bush等的标题为“Continuous Polyamidation Process”(连续聚酰胺化工艺)的美国专利No.6,169,162;Zahr的“Polyamide Chain Extension Process and Related Polyamide Product”(聚酰胺链延伸工艺和相关的聚酰胺产品)的美国专利No.7,138,482;Tanaka的“Production Method of Polyamide”(聚酰胺的生成方法);Tsuji等的标题为“Method for Continuous Production of Polyamide”(用于聚酰胺的连续生产方法)的美国专利No.7,381,788;以及Thierry等的标题为“Continuous Production of Polyamides”(聚酰胺的连续生产)的美国专利No.8,759,475。

[0052] 用于某些应用的特别优选的一类聚酰胺包括如Glasscock et al., High Performance Polyamides Fulfill Demanding Requirements for Automotive Thermal Management Components, (Dupont), [http://www2.dupont.com/Automotive/en\\_US/assets/downloads/knowledge%20center/HTN-whitepaper-R8.pdf](http://www2.dupont.com/Automotive/en_US/assets/downloads/knowledge%20center/HTN-whitepaper-R8.pdf) available online June 10, 2016中描述的高温尼龙(HTN's)。这些聚合物通常包括如下所示并代表性地示出



的一个或多个结构：



[0054] 聚酰胺的相对黏度 (RV) 表示在 25℃ 下的毛细管黏度计中测量的溶液或溶剂黏度的比值 (ASTM D 789)。为此目的, 溶剂为包含 10 重量% 水和 90 重量% 甲酸的甲酸。溶液是溶剂中溶解的 8.4 重量% 的聚合物。

[0055] 相对黏度 ( $\eta_r$ ) 是聚合物溶液的绝对黏度与甲酸的绝对黏度的比值：

[0056] 
$$\eta_r = (\eta_p / \eta_f) = (f_r \times d_p \times t_p) / \eta_f$$

[0057] 其中,  $d_p$  = 25℃ 下甲酸聚合物溶液的密度,

[0058]  $t_p$  = 甲酸聚合物溶液的平均流出时间, s

[0059]  $\eta_f$  = 甲酸的绝对黏度, kPa × s (E+6cP)

[0060]  $f_r$  = 黏度计管因素,  $\text{mm}^2/\text{s}$  (cSt) / s =  $\eta_r / t_3$

[0061] 50RV 样本的典型计算如下：

[0062] 
$$\eta_r = (f_r \times d_p \times t_p) / \eta_f$$

[0063] 其中

[0064]  $f_r$  = 黏度计管因子, 通常为 0.485675 cSt/s

[0065]  $d_p$  = 聚合物甲酸溶液的密度, 通常为 1.1900 g/ml

[0066]  $t_p$  = 聚合物甲酸溶液的平均流出时间,通常为135.00s

[0067]  $\eta_f$  = 甲酸的绝对黏度,通常为1.56cP

[0068] 给定的RV为

[0069]  $\eta_r = (0.485675 \text{ cSt/s} \times 1.1900 \text{ g/ml} \times 135.00 \text{ s}) / 1.56 \text{ cP} = 50.0$

[0070] 术语  $t_3$  是ASTM D789所需的在甲酸的绝对黏度确定中使用的S-3校准油的流出时间。

[0071] 离心纺丝表示通过由如W02015/153477 (North Face Apparel Corp.) 中记载的旋转喷丝头纺丝制作聚合物纤维的工艺。离心纺丝是制作本发明的纳米纤维非织造织物的优选方法之一。

[0072] 离心纺丝系统通常包括耦合到可形成纤维的液体或流动材料的来源的喷丝头。材料的来源可以来自供应源,例如用于给喷丝头连续进料的容器或料斗。如果期望的话,喷丝头本身可以包括同喷丝头旋转的材料的容器或料斗。可流动材料可以是熔融材料或材料的溶液。喷丝头机械地耦合到以循环运动旋转喷丝头的马达上。在大部分情况下,旋转元件在约500到约100,000RPM的范围内旋转。更典型地,当制作纳米纤维时,材料喷射期间的旋转至少为5,000RPM。

[0073] 在旋转期间,选取的材料(例如聚合物熔体或聚合物溶液)作为材料流从喷丝头上一个或多个出口喷射到周围大气中。向外的径向离心力在聚合物流从出口端口投射时拉伸聚合物流,并由于基于旋转的惯性,流以弯曲的轨迹行进。据信拉伸挤出的聚合物流对于在从喷嘴到收集器的距离上减小流直径以及为产品提供弯曲度是重要的。喷射的材料在其到达收集器的时候固化成超细纤维。收集表面是静态的或可移动,例如,如果需要,纤维可以导向到连续的带上。

[0074] Peno等的美国专利No.8,777,599中示出的图35和36中示意性描述了一个优选的系统。如图所示,并结合本发明的所附的图3和4进行简要描述。

[0075] 顶驱纤维生成系统特别适用于将纤维沉积在衬底上。图3中示出了将纤维沉积在衬底上的配置。衬底沉积系统10包括沉积系统12和衬底传输系统14。沉积系统12包括纤维生产系统16。沉积系统在使用中产生并将通过纤维生产设备产生的纤维导向位于纤维生产设备下方的衬底18上。衬底传输系统通过沉积系统移动衬底材料的连续片。

[0076] 沉积系统12包括顶部安装的纤维生产设备,该纤维生产设备包括标号为16的旋转喷丝头。在使用中,通过纤维生产设备16生产的纤维沉积在衬底18上。

[0077] 图4中描述了沉积系统12的示意图。纤维沉积系统可以包括以下的一个或多个:真空系统20、静电板22和气体流动系统24。真空系统产生衬底18下方的减压区域,从而由纤维生产设备16产生的纤维由于减小的压力而拉向衬底。可选择地,一个或多个风扇可以置于衬底的下方以生成通过衬底的气流。气体流动系统24产生将由纤维生产设备形成的纤维导向衬底的气流25。气体流动系统可以是加压空气源或产生空气(或其他气体)流的一个或多个风扇。真空和空气流动系统的组合用于通过使用强制空气(风扇、加压空气)和排气(风扇,以生成向外流动)从沉积室顶部穿过衬底到排气系统产生“平衡气流”并平衡和引导气流以产生向下到衬底的纤维沉积场。沉积系统12包括衬底入口26和衬底出口28。

[0078] 静电板22也位于衬底18的下方。静电板是能够充电到预定极性的板。通常,由纤维生产设备产生的纤维具有净电荷。根据使用的材料类型,纤维的净电荷可以是正的或负的。

为改善带电纤维的沉积,静电板可以设置在衬底18的下方并充电到与产生的纤维相反的极性。这样,由于相反电荷之间的静电吸引,纤维被吸引到静电板上。当纤维向静电板移动时,纤维嵌入到衬底中。

[0079] 加压气体生产和分配系统可以用于控制朝向置于纤维生产设备下方的衬底的纤维流。在使用中,由纤维生产设备产生的纤维分散在沉积系统中。因为纤维主要由微纤维和/或纳米纤维组成,该纤维趋于分散在沉积系统中。加压气体生产和分配系统的使用可以帮助将纤维向衬底引导。加压气体生产和分配系统包括向下气流设备24和横向气流设备30。向下气流设备24位于纤维生产设备上方或与其持平,以促进纤维均匀地向衬底移动。一个或多个横向气流设备30垂直于纤维生产设备或在纤维生产设备下方定向。如果需要,横向气流设备30具有与衬底宽度相等的出口宽度,以促进纤维均匀地沉积到衬底上。可以改变一个或多个横向气流设备30的出口的角度,以允许更好地控制纤维在衬底上的沉积。每个横向气流设备30可以独立操作。

[0080] 在使用沉积系统的过程中,由于溶剂的蒸发(在溶液纺丝过程中)和材料的气化(在熔纺过程中)纤维生产设备16可以产生各种气体。这些气体如果在沉积系统中积累,可能开始影响生产的纤维的质量。可选择地,沉积系统包括出口风扇32,以将纤维生产过程中产生的气体从沉积系统清除。

[0081] 衬底传输系统能够通过沉积系统移动衬底材料的连续片。衬底传输系统14包括衬底卷轴34和卷紧卷轴系统36。在使用中,一卷衬底材料置于衬底卷轴34上,并穿过沉积系统12到达衬底卷紧卷轴系统36。在使用中,衬底卷紧卷轴系统36旋转,以预定的速率拉动衬底穿过沉积系统。这样,可以拉动衬底材料的连续卷穿过纤维沉积系统,并且可以通过控制收集衬底的速度来控制沉积在衬底上的纳米纤维非织造织物的基重。

[0082] 离心纺丝工艺的进一步讨论和例示参见以下专利:Peno等的标题为“Apparatuses and Methods for the Deposition of Microfibers and nanofibers on a Substrate”(用于衬底上的微米纤维和纳米纤维的沉积的装置与方法)的美国专利No.8,658,067,以及WO 2012/109251,和参见Marshall等的标题为“Solution Spun Fiber Process”(溶液纺丝纤维工艺)的美国专利No.8,747,723的等同的系统以及Huang等标题为“Production of Nanofibers by Melt Spinning”(通过熔纺生产纳米纤维)的美国专利No.8,277,711。

[0083] 如Marshall等的美国专利No.8,668,854大体描述的,制备创造性的纳米纤维非织造织物的另一方法是通过用穿过纺丝通道的推进剂气体的二相纺丝的方式。这个工艺包括聚合物或聚合物溶液以及加压推进剂气体(通常是空气)向细的,优选为汇聚的通道的两相流动。在配置中,通道通常且优选为环状的。据信聚合物在细的,优选为汇聚的通道中由气流剪切,在通道的两侧生成聚合物薄膜层。这些聚合物薄膜层进一步由推进剂气体流剪切成纤维。在此,可以使用移动收集器带并通过调节该带的速度来控制纳米纤维非织造织物的基重。收集器的距离还可以用于控制纳米纤维非织造织物的细度。参考图5更好地理解该工艺。

[0084] 图5例示了用于纺丝纳米纤维非织造织物的系统的操作,该系统包括聚合物进给组件110、空气进给120、纺丝筒130、收集器带140和卷紧卷轴150。在运行中,聚合物熔体或溶液进给到纺丝筒130中,其中其与高压空气流过筒中的细通道,将聚合物剪切成纳米纤维。在上述美国专利No.8,668,854中提供了细节。通过带的速度控制生产率和基重。可选择

地,如果需要,可以在空气进给中添加诸如木炭、铜等的功能性添加剂。

[0085] 在图5的系统中使用的喷丝头的可选结构中,如参见Marshall等的标题为“Coform Fibrous Materials and Method for Making Same”(共成型纤维材料及其制造方法)的美国专利No.8,808,594,可以在单独的入口添加特定材料。

[0086] 本发明的聚酰胺树脂具有从30-300范围的RV,其具有如上所述的优选范围。优选的基重大于1gm/m<sup>2</sup>。

[0087] 材料、纺丝和非织造织物形成示例

[0088] 利用以上结合图3和4讨论的类别的程序和装置,通过离心纺丝到移动收集器带上将两个不同等级的尼龙6,6纺丝成非织造织物。一个树脂具有42的相对黏度,并包括以60ppm存在的铜卤化物添加剂。另一树脂具有51的相对黏度。完成的非织造织物布置在1.5盎司每平方米(0SY)的非织造织物聚丙烯衬底上,并进行了分析:基重(ASTM D-3776);平均纤维直径(用SEM);过滤效率和压降(使用TSI-8130和聚α烯烃纳米颗粒组合(300nm)和321/min的测试流速);以及在0.5”H<sub>2</sub>O压降下的透气性。这些随后的测试还在聚丙烯衬底上执行。在以下的实例中进一步讨论结果。

[0089] 示例1-4

[0090] 在示例1-4中,使用7500rpm的喷丝头旋转速度、12ml/min的进给速率和6.5cm的压头,将甲酸中24重量%的尼龙6,6的聚合物溶液离心纺丝成纳米纤维非织造织物。根据Hassan等的以上记载的文章,J Membrane Sci.,427,336-344,2013,非织造织物表征为平均纤维直径、基重、透气性、过滤效率和压降。

[0091] 为了测量过滤效率的目的,用标准3.5微米的颗粒尺寸使用TSI过滤器测试仪。

[0092] 表1中示出了结果和细节,并且图1和2的显微照片中示出了产生的非织造织物。非织造织物具有300纳米范围的平均纤维直径。

[0093] 表1:聚酰胺纳米纤维非织造产品性能

[0094]	树脂 RV	纤维直 径, nm	示例	基重, GSM	透气性, CFM/ft <sup>2</sup>	过滤效 率, %	压降, mm H <sub>2</sub> O
	42	302	1	6.12	9.73	99.833	18.2
			2	7.32	7.52	99.968	21.1
	51	288	3	5.82	8.71	99.957	20.1
			4	7.68	6.21	99.996	28.5

[0095] 结果在图6-9中进一步详细示出。

[0096] 从表1中知道,本发明的纳米纤维非织造织物具有超过99.95%的显著的过滤效率,其令人很吃惊,特别考虑到图1和2中所见的相对松散的结构。不旨在受任何理论的约束,据信产品的非常精细的、相对均匀的形态在纳米尺度上提供抵抗渗透的曲折屏障,并且即使在非织造织物中相对高的空隙体积下也提供渗透屏障。

[0097] 表1A中列出了示例1-4的归一化的5GSM透气性值。

[0098] 表1A:归一化化5GSM透气性值

[0099]	示例	CFM/ft <sup>2</sup>
--------	----	---------------------

1	11.9
2	11.0
3	10.1
4	9.5

[0100] 对比示例A-G

[0101] 利用结合图3和4和上述的表征程序所讨论的类别的程序和装置,采用4,000rpm的喷丝头转速,将示例1-4中使用的不同等级的尼龙6,6从聚合物熔体离心纺丝成微纤维非织造织物。微纤维非织造织物表征为平均纤维直径、基重、空气过滤效率和压降。

[0102] 表2:聚酰胺微纤维非织造产品性能

树脂 RV	示例	纤维直径, 微米	基重, GSM	过滤效率, %	压降, mm H <sub>2</sub> O	透气性, CFM/ft <sup>2</sup>
51	A	2.24	17.56	12.3	0.8	136.4
	B	2.67	13.6	40		156
42	C	2.76	17.38	9.3	0.8	172.6
	D	2.95	24.53	40.5	1.2	118.1
	E	2.98	38.21	38.7	1.1	127
	F	4.4	41	42.3	1.3	114.5
	G	2.08	24.5	38.2	1.1	127.8

[0104] 结果在图10-16中进一步详细示出。

[0105] 从表2中看出,尽管具有明显更高的基重,但产生的微纤维非织造织物具有远低于本发明纳米纤维非织造织物的过滤效率、渗透性、压降。

[0106] 表2B中列出了示例A-G的标准化的5GSM透气性值。

[0107] 表2B:归一化5GSM透气性值

示例	归一化 5GSM 透气性 值 CFM/ft <sup>2</sup>
A	479
B	424
C	599
D	579
E	970
F	939
G	626

[0109] 对比示例H-J

[0110] 利用结合图3和4和上述的表征程序所讨论的程序和装置,采用4,000rpm的喷丝头

转速,将不同等级的尼龙6,6从聚合物熔体离心纺丝成纳米纤维非织造织物。纳米纤维非织造织物表征为平均纤维直径、基重、空气过滤效率和压降。

[0111] 表3:聚酰胺微纤维非织造产品性能

[0112]	树脂 RV	纤维直径, nm	示例	基重, GSM	透气性, CFM/ft <sup>2</sup>	过滤效率, %	压降 mm H <sub>2</sub> O	甲酸中的浓度 重量%
	51	257	H	4.60	6.78	99.951	24.7	22
	40.5	233	I	4.86	6.22	99.988	31.3	22
	255	253	J	3.49	7.1	99.833	24.0	12

[0113] 从表3中可以看出,即使具有更高的聚合物相对黏度,可以制备具有类似性能的纤维和非织造织物。

[0114] 应用

[0115] 由于本发明纳米纤维非织造织物的高耐热性、屏障和渗透性性能、加工性和惊人的过滤效率,其可以适用于各种应用。在很多情况下,该产品可以用于多层结构,包括层压材料。

[0116] 从而,该产品用于以下行业的空气过滤:运输;工业;商业和住宅。

[0117] 该产品同样适用于透气织物、外科非织造织物、婴儿护理、成人护理、服装、建筑和声学等领域的屏障应用。组合物可用于汽车、电子和飞机应用中的声音阻尼,这些应用可能需要不同纤维尺寸的组合物以获得最佳性能。在较高基重下,产品用于饮料、食品包装、运输、化学处理和诸如伤口敷料或医学植入物的医学应用。

[0118] 本发明的非织造织物的独特特性提供了传统产品中无法看到的功能和益处,例如本发明的非织造织物可以用于烟熏肉的包装。过滤效率过滤出不需要的颗粒,并在烟熏过程中使致癌物远离肉类,以提供更健康的可消费成品。

[0119] 虽然已经详细描述了本发明,但在本发明的精神和范围内的修改对本领域的技术人员来说是显而易见的。这些修改也被认为是本发明的一部分。考虑到上述讨论,以上结合本发明背景讨论的本领域相关知识和参考文献,其公开都通过参考并入本文,认为不需要进一步描述。此外,从上述讨论应该理解,本发明的方面和不同实施例的部分可以整体或部分地组合或互换。此外,本领域的普通技术人员将理解到上述描述仅为示例性的,并不旨在限制本发明。

图 1B

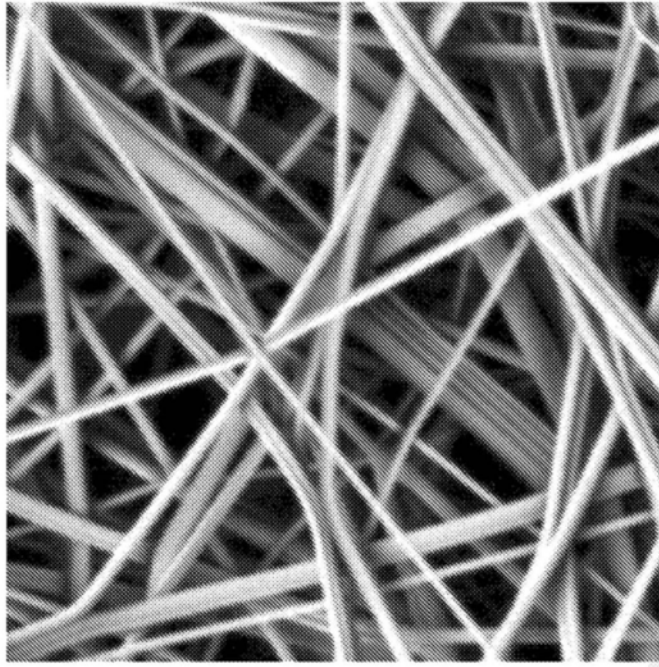
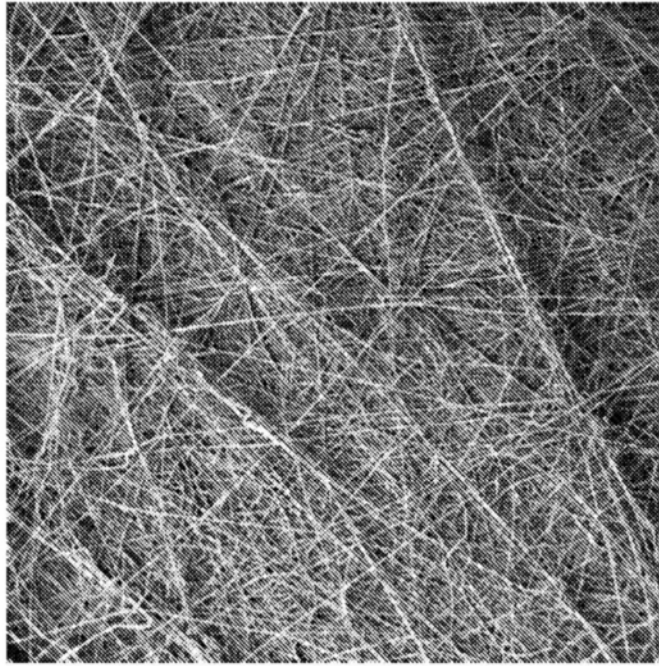


图 1A



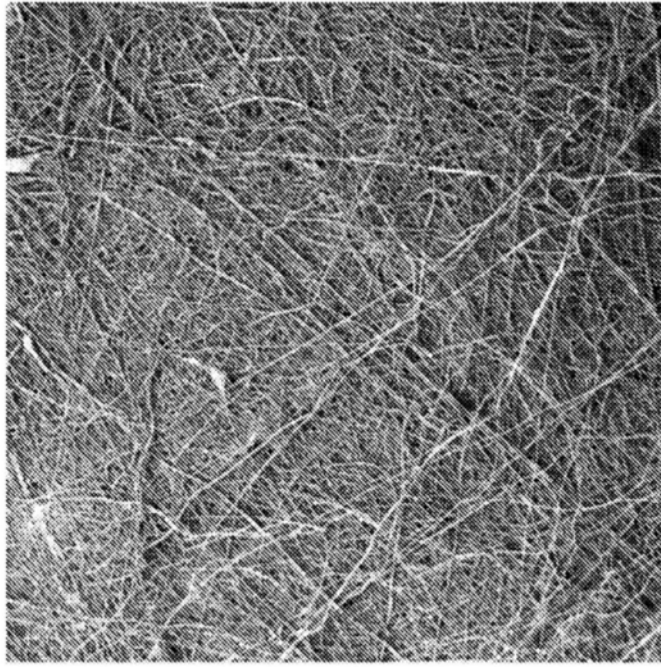


图2A

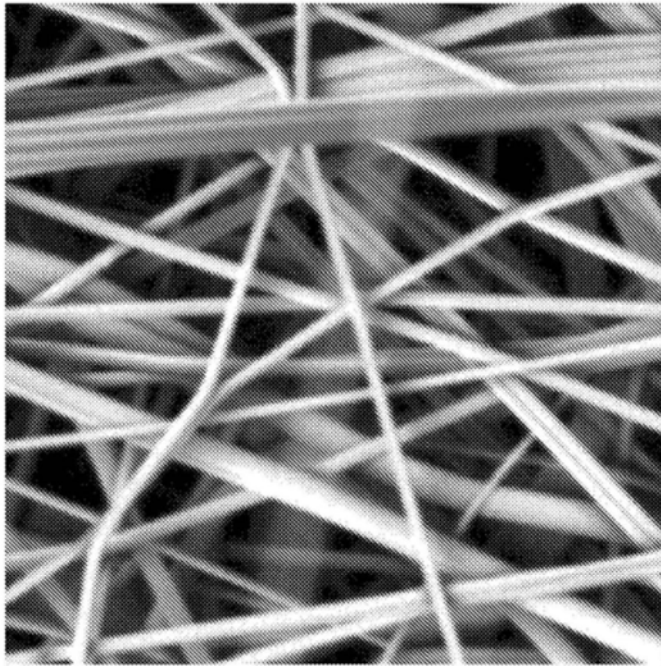


图2B



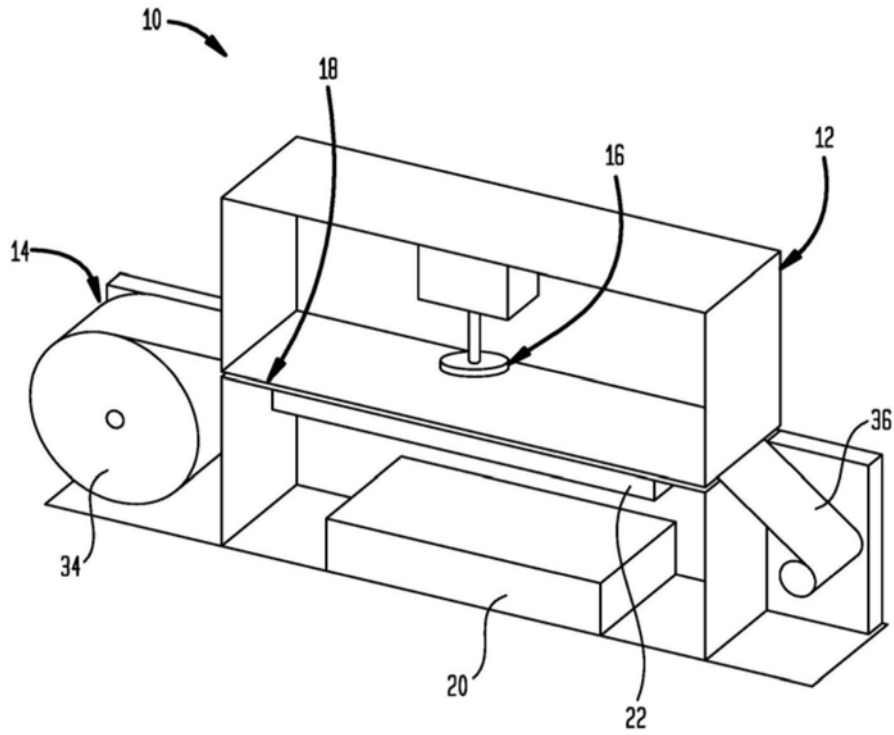


图3

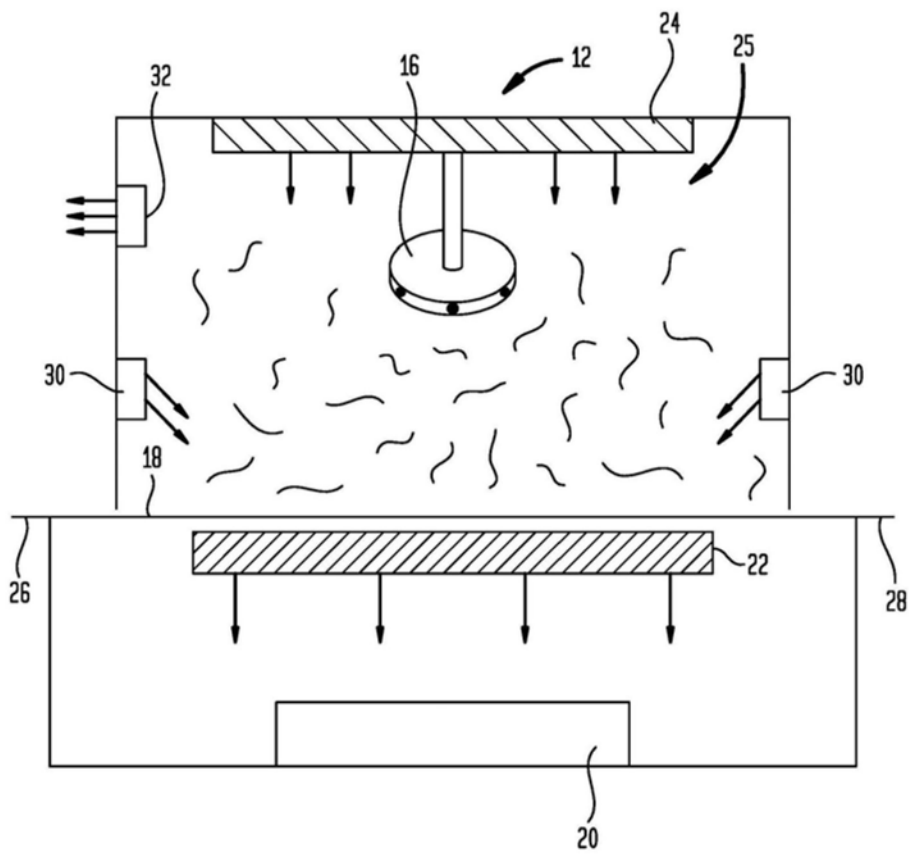


图4

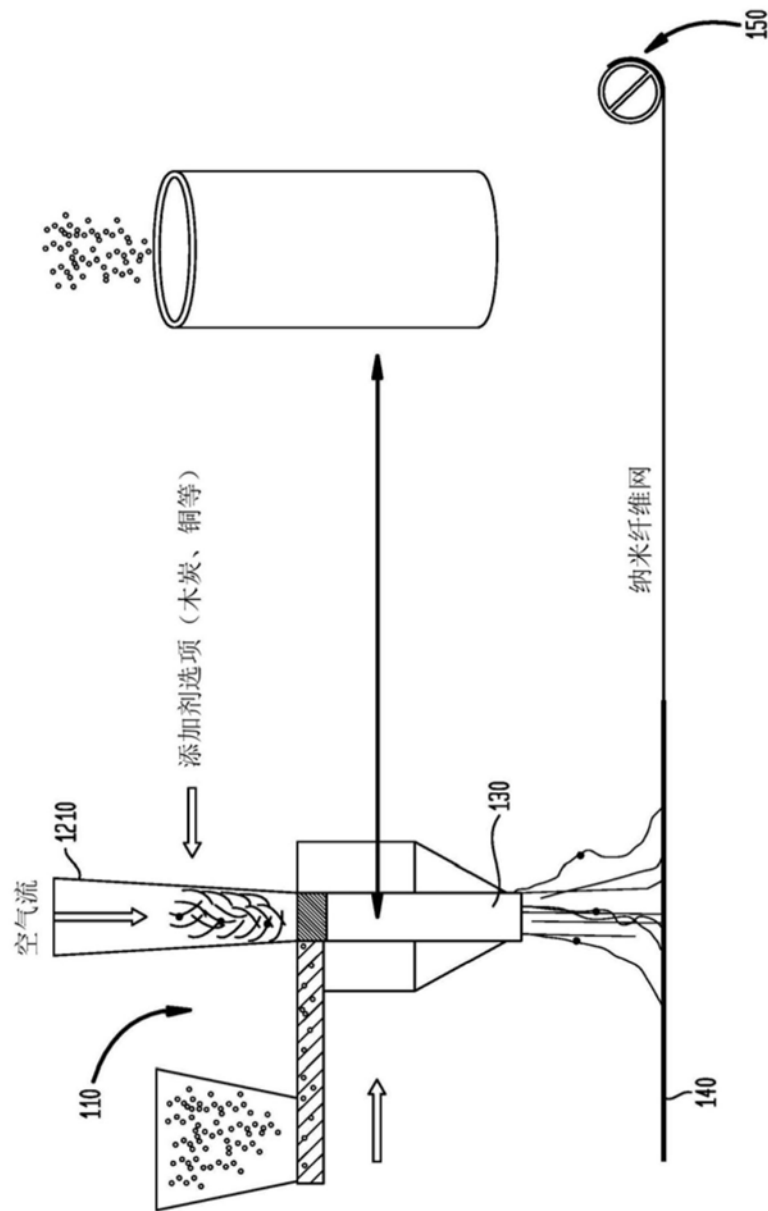


图5

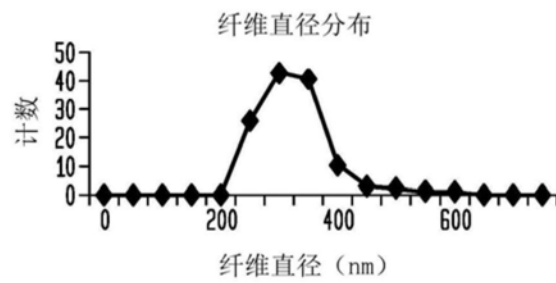


图6A

图 6B

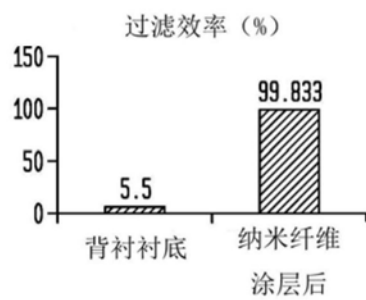
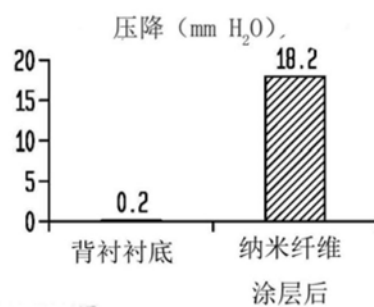
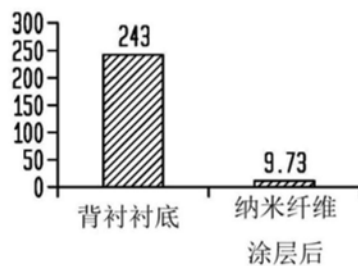


图 6C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min

透气性 (cfm/ft<sup>2</sup>)

@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图6D

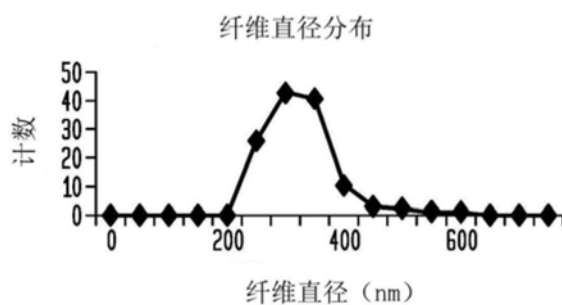


图7A

图 7B

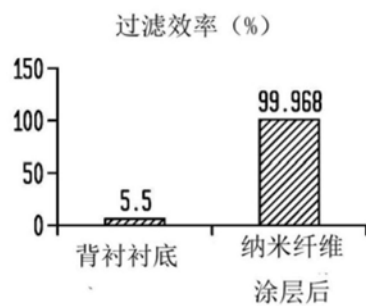
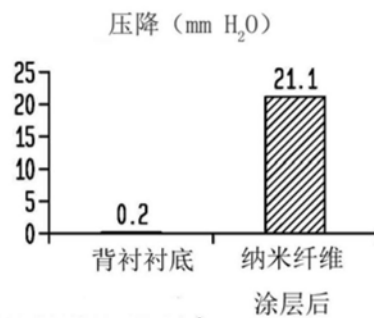
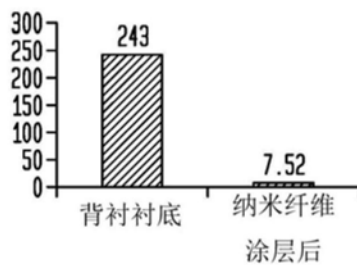


图 7C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min

透气性 (cfm/ft<sup>2</sup>)

@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图7D

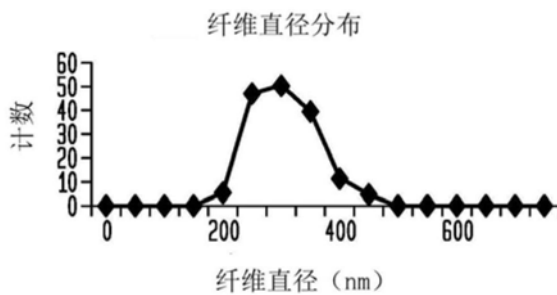


图8A

图 8B

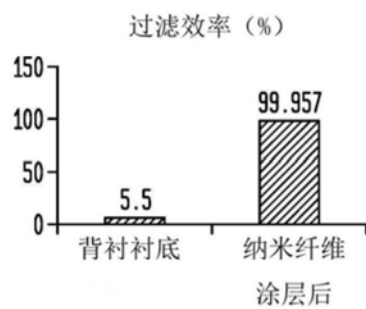
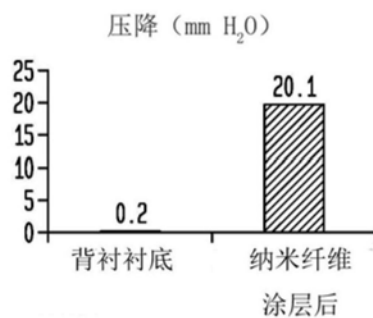
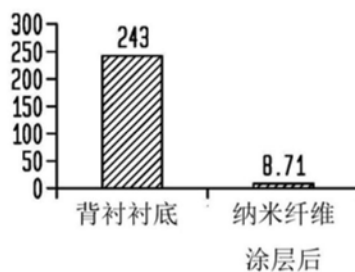


图 8C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min

透气性 (cfm/ft<sup>2</sup>)

@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图8D

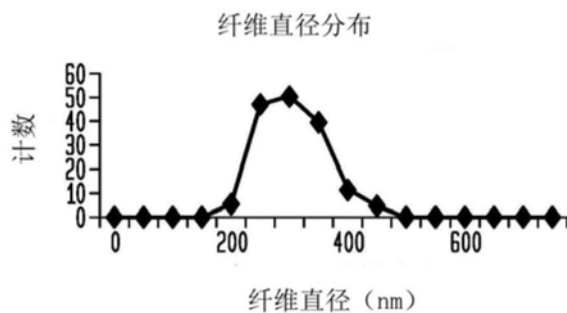


图9A

图 9B

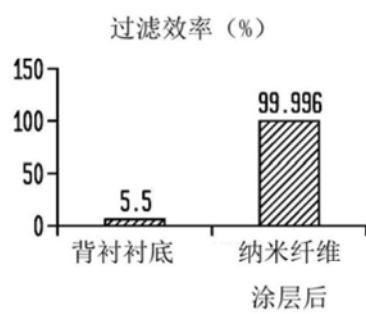
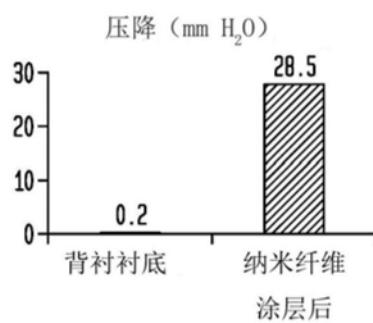
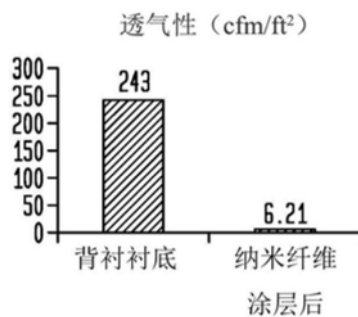


图 9C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min



@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图9D

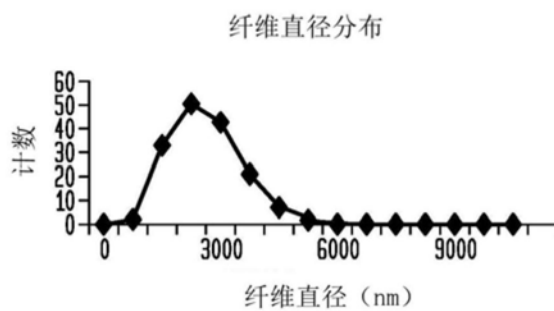


图10A

图 10B

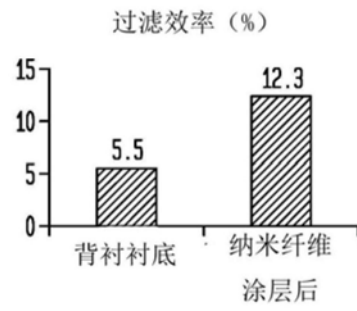
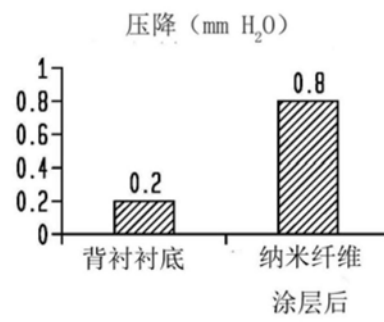
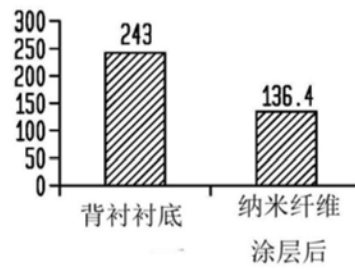


图 10C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min

透气性 (cfm/ft<sup>2</sup>)

@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图10D

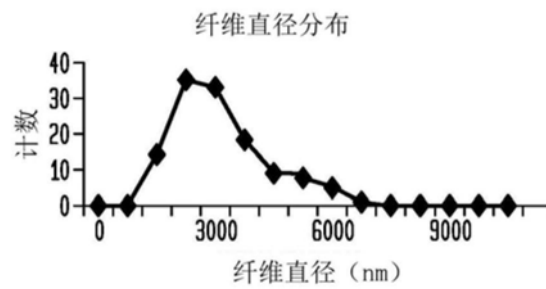


图11A

图 11B

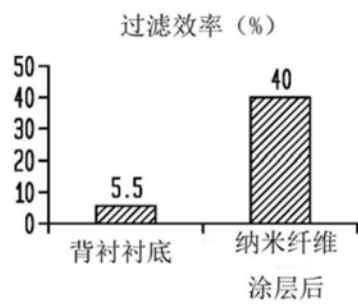
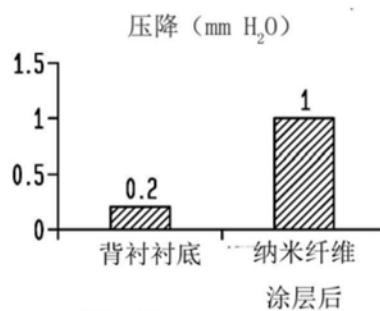
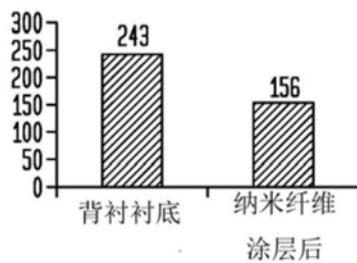


图 11C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min

透气性 (cfm/ft<sup>2</sup>)

@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图11D

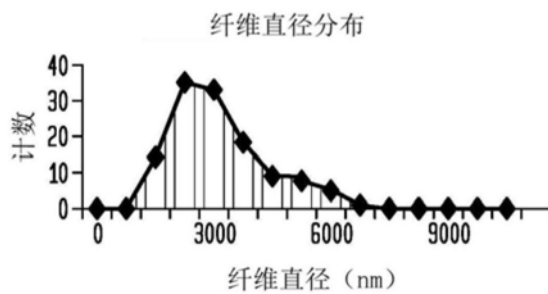


图12A



图 12B

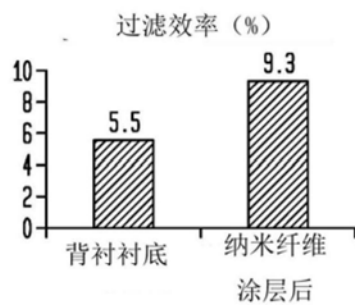
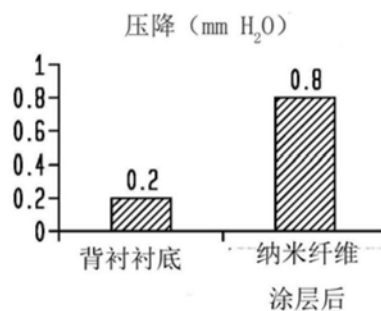
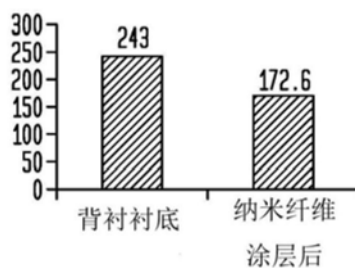


图 12C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min

透气性 (cfm/ft<sup>2</sup>)

@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图12D

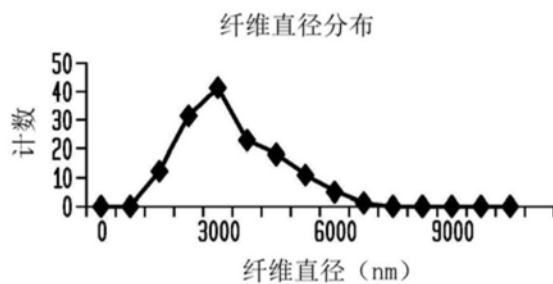


图13A

图 13B

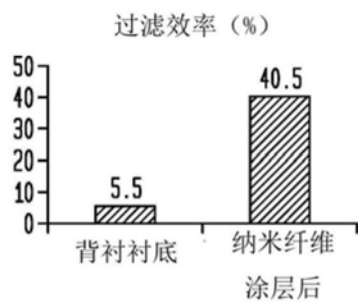
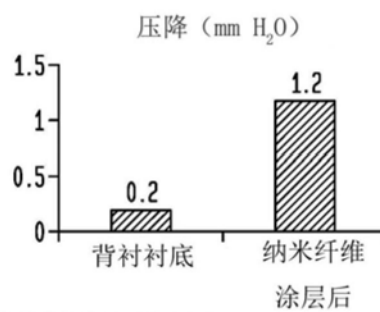
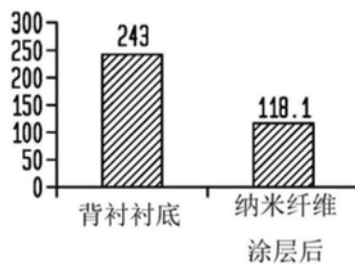


图 13C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min

透气性 (cfm/ft<sup>2</sup>)

@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图13D

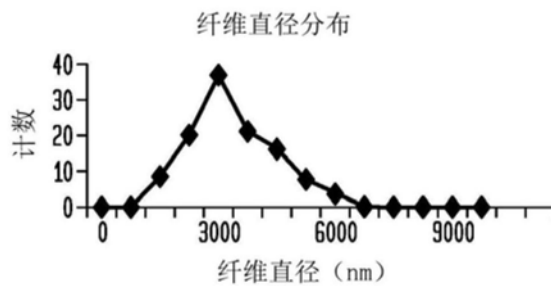


图14A

图 14B

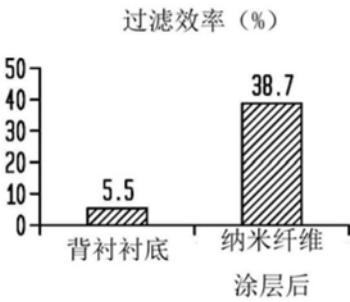
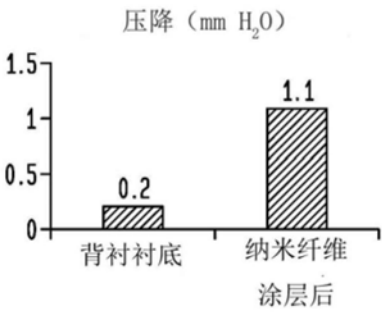
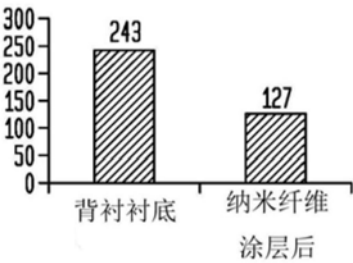


图 14C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min

透气性 (cfm/ft<sup>2</sup>)



@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图14D

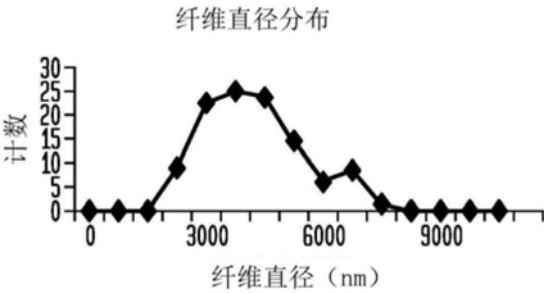


图15A

图 15B

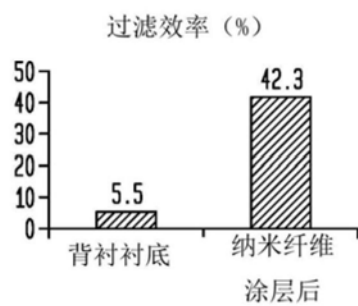
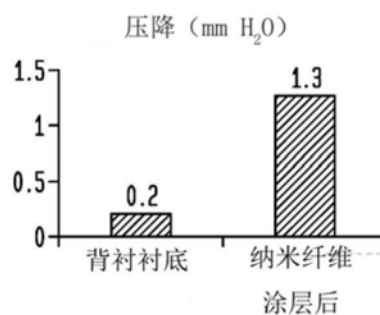
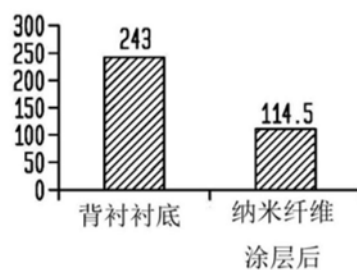


图 15C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min

透气性 (cfm/ft<sup>2</sup>)

@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图15D

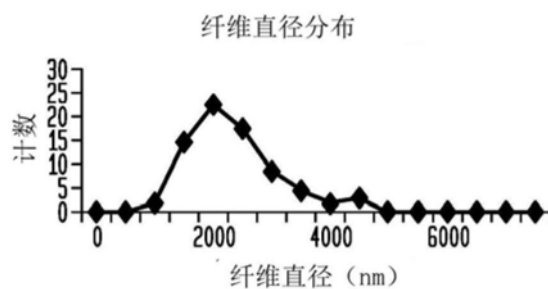


图16A

图 16B

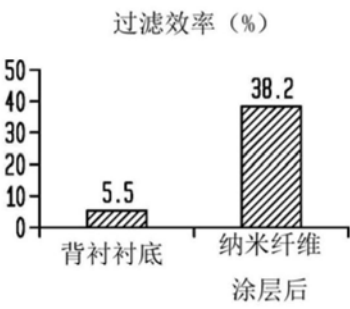
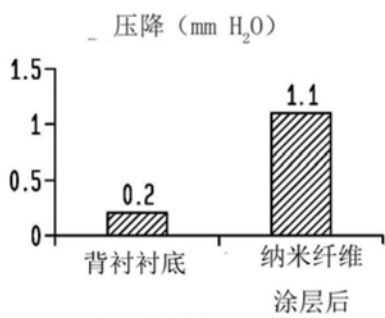
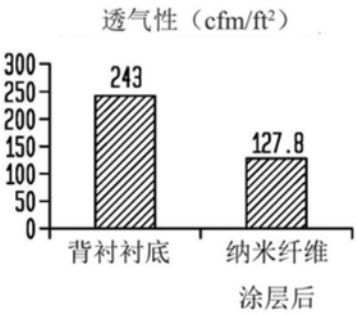


图 16C



@300nm PAO颗粒。测试流动速率=32 l/min



@0.5" H<sub>2</sub>O纳米纤维涂层

图16D