



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101171066 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200680015209. 9

(22) 申请日 2006. 04. 26

(30) 优先权数据

11/120, 049 2005. 05. 02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 11. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/015805 2006. 04. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02006/118902 EN 2006. 11. 09

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 塞思·M·柯克

杰拉尔德·R·斯巴茨

马尔文·E·琼斯

史蒂文·J·帕丘塔

约翰·S·休伯特

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

B01D 39/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 0101737 A1, 2000. 01. 13, 全文.

US 4557945 A, 1985. 12. 10, 全文.

WO 0101737 A1, 2000. 01. 13, 说明书第 6 页
第 30 行至第 7 页第 25 行, 第 8 页第 3 ~ 19 行.

审查员 郭彦华

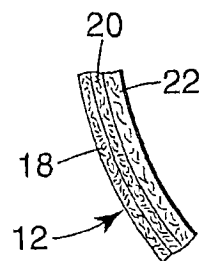
权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 3 页

(54) 发明名称

具有杂原子和低的氟饱和系数的驻极体制品

(57) 摘要

本发明提供一种包含聚合物材料的驻极体制品, 其中该聚合物材料带有被赋予的电荷, 并且包含一种或多种杂原子, 同时氟饱和系数小于 200, 而且氟原子% 大于约 40%。本发明的驻极体制品在较长时间地暴露于高温下后仍能抵抗电荷的减少。



1. 一种驻极体制品,其包含:

聚合物材料,所述聚合物材料带有被赋予的电荷,并且除了包含氟以外还包含一种或多种杂原子,同时氟饱和系数为约 200 或更低,而且氟原子%为约 40%或更高,其中所述的一种或多种杂原子是除了碳、氢或氧以外的原子,该原子与氟发生反应而形成稳定的键。

2. 权利要求 1 所述的驻极体制品,其中所述聚合物材料是非导电性的,以及其中该驻极体制品带有持久的驻极体电荷。

3. 权利要求 2 所述的驻极体制品,其中所述聚合物材料为非织造纤维网的形式。

4. 权利要求 3 所述的驻极体制品,其中所述纤维是微纤维。

5. 权利要求 4 所述的驻极体制品,其中所述纤维是有效纤维直径为约 1 微米至 20 微米的熔喷微纤维。

6. 权利要求 1 所述的驻极体制品,其中所述聚合物材料是非导电性的,其中所述驻极体制品带有持久的驻极体电荷,以及其中所述纤维是纺粘纤维。

7. 权利要求 1 所述的驻极体制品,其中所述聚合物材料的体积电阻率为约 10^{16} 欧姆·厘米或更大。

8. 权利要求 3 所述的驻极体制品,其中所述非织造纤维网的单位重量为约 20g/m^2 至 150g/m^2 ,并且所述非织造纤维网的厚度为约 0.25mm 至 20mm。

9. 权利要求 3 所述的驻极体制品,该驻极体制品的 Q9 值为至少 $1.5/\text{mmH}_2\text{O}$,并且该驻极体制品具有通过 XPS 分析测得的 40 原子%至 65 原子%的氟。

10. 权利要求 2 所述的驻极体制品,该驻极体制品的氟饱和系数小于约 180。

11. 权利要求 2 所述的驻极体制品,其中所述杂原子选自硫、氮、硼、硅、及其组合,并且其中该驻极体制品所含有的所述杂原子的量高于背景值约 100%。

12. 一种过滤面罩,其包含含有权利要求 3 所述的驻极体制品的过滤材料。

13. 一种制备氟化驻极体制品的方法,该方法包括:

(a) 将非导电性聚合物制品在等离子体中进行处理,以将氟原子和氮原子置于所述聚合物制品的表面上,所述等离子体产生于包含含氟物质和含氮物质的受控气氛中,并且所述处理发生在小于大气压的压力下并使得氮原子以高于背景值的水平存在于所述聚合物制品的表面上;以及

(b) 赋予所述聚合物制品以持久电荷。

具有杂原子和低的氟饱和系数的驻极体制品

[0001] 本发明涉及一种包含聚合物材料的驻极体制品,所述聚合物材料带有被赋予的电荷,并且包含一种或多种杂原子,同时氟饱和系数 (fluorosaturation ratio) 为约 200 或更低,而且氟原子%为约 40%或更高。本发明的驻极体制品在较长时间地暴露于高温下后仍能抵抗电荷的减少。

背景技术

[0002] 人们已经知道驻极体制品——即,至少具有准永久电荷的电介质制品——具有良好的过滤性能。这些制品已经被制成多种结构形式,但是出于过滤空气的目的,所述制品通常采用非织造聚合物纤维网的形式。这种制品的一个例子是 3M 公司所销售的 Filtrete™ 牌过滤器。非织造聚合物驻极体过滤器也用于个人呼吸保护装置——例如,参见 Kronzer 等人的美国专利 5,307,796、Braun 等人的美国专利 5,804,295 以及 Rekow 等人的美国专利 6,216,693。

[0003] 人们已经使用各种方法来制备驻极体,这些方法包括纤维 / 带电粒子轰击法 (参见 Kubik 等人的美国专利 4,215,682)、直流电“DC”电晕充电法 (参见 van Turnhout 的美国再颁专利 Re. 30,782 和 32,171 以及 Nakao 的美国专利 4,592,815)、水力充电法 (参见 Angadjivand 等人的美国专利 5,496,507、6,119,691、6,375,886 和 6,783,574; Eitzman 等人的美国专利 6,406,657 以及 Insley 等人的美国专利 6,743,464) 以及通过暴露于极性液体中来制备驻极体的方法 (参见 Eitzman 等人的美国专利 6,454,986)。赋予所述电介质制品的电荷可有效地提高对颗粒的捕获效果。

[0004] 除了纤维状结构以外,微结构化或微通道化的过滤介质也已经被赋予电荷,以提高过滤性能 (例如,参见 Insley 等人的美国专利 6,524,488)。

[0005] 在使用过程中,驻极体过滤器经常会负载影响驻极体过滤器的过滤性能的颗粒和污染物。例如,液体气悬体 (liquid aerosol),特别是油雾气悬体 (oily aerosol),会使驻极体过滤器失去其驻极体所具有的高的过滤效率 (参见 Huberty 的美国专利 6,627,563)。

[0006] 人们已经开发了很多方法来抑制这种过滤效率的损耗。一种方法包括将另外的非织造聚合物网层加入所述过滤器中。但是这种方案会增加所述驻极体过滤器的压力降,同时会增加过滤器的重量和体积。当所述驻极体过滤器被用于个人呼吸保护装置中时,这些缺点会令人厌烦。压力降的增加,例如会导致呼吸阻力增加,进而使呼吸保护器佩戴起来更加不舒适。另一种提高耐油雾状气悬体性质的方法包括在制造聚合物纤维制品的过程中,向所述聚合物中加入可熔融加工的含氟化学品添加剂,例如含氟噁唑烷酮类、含氟哌嗪类或全氟化烷烃类——例如,参见 Crater 等人的美国专利 5,025,052 和 5,099,026 以及 Jones 等人的美国专利 5,411,576 和 5,472,481。所述含氟化学品是可熔融加工的,即它们在用于形成位于驻极体网中的纤维的熔融加工条件下,基本上不会发生降解——也参见 Rousseau 等人的美国专利 5,908,598。除了熔融加工法以外,氟化驻极体也已经通过下述方法来制备:将聚合物制品置于含有含氟物质和惰性气体的气氛中,然后进行放电处理,以改变所述聚合物制品的表面化学性质。放电处理可以以等离子体的

形式进行,例如交流电晕放电。等离子体氟化法使氟原子存在于所述聚合物制品的表面上。可以使用(例如)上述水力充电技术对氟化聚合物制品进行充电。等离子体氟化法在 Jones/Lyons 等人的多项美国专利中都有所描述:6,397,458、6,398,847、6,409,806、6,432,175、6,562,112、6,660,210 和 6,808,551。其它公开了氟化技术的文献包括:美国专利 6,419,871、6,238,466、6,214,094、6,213,122、5,908,598、4,557,945、4,508,781 和 4,264,750;美国专利申请公开 US2003/0134515 A1 和 US 2002/0174869 A1;以及国际专利申请公开 W001/07144。

[0007] 尽管氟化驻极体适合用于多种过滤应用中,但是有些过滤器需要具有提高的热稳定性以满足产品规范(例如军用规范)和 NIOSH 要求——参见在化学、生物、放射性以及核(CBRN)条件下纯化空气用的逃生式呼吸器的 NIOSH 标准(NIOH, Statement of Standard for Chemical, Biological, Radiological, and Nuclear(CBRN) Air-Purifying Escape Respirator)的附录 A(2003 年 9 月 30 日),以及在化学、生物、放射性以及核(CBRN)条件下纯化空气用的全面罩式呼吸器(APR)的 NIOSH 标准(NIOH, Statement of Standard for Chemical, Biological, Radiological, and Nuclear(CBRN) Full Facepiece Air Purifying Respirator(APR))的附录 A(2003 年 4 月 4 日)。存在一些这样的应用:其中驻极体过滤介质在高温下经历较长时间时,应当能抵抗电荷的减少。下面所描述的本发明满足了这种需求,并由此提供一种驻极体制品,该制品即使较长时间地暴露于高温下,仍然会具有良好的油雾过滤性能。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供一种包含聚合物材料的新的氟化聚合物制品,所述聚合物材料带有被赋予的电荷,并且包含一种或多种杂原子,同时氟饱和系数小于 200,而且氟原子%为约 40%或更高。本发明驻极体制品与已知的氟化驻极体制品的不同之处在于:前者具有一种或多种杂原子,同时氟饱和系数为约 200 或更低,而且氟原子%为大于约 40%。本发明人发现具有这些特征的聚合物驻极体制品在受热条件下,可以表现出改善的过滤性能。

[0010] 本发明也提供一种新的制备氟化驻极体制品的方法,该方法包括:(a) 将非导电性聚合物制品在等离子体中进行氟化,所述等离子体产生于包含含氟物质和含氮物质的受控气氛中,并且所述氟化发生在小于大气压的压力下;以及(b) 赋予所述聚合物制品以持久电荷。本发明方法与已知的制备氟化驻极体制品的方法的不同之处在于,本发明方法中的氟化步骤在小于大气压的压力下、在存在含氮物质的等离子体中发生。申请人发现,根据本发明制备的驻极体制品可以具有不同的表面化学性质,所述化学性质可以提供有益的性能特性。

[0011] 通常使用在现有技术中被称为“品质因数”或“Q 值”的参数来表征驻极体制品的过滤性能。Q 值将过滤性能表征为颗粒渗透率参数和压力降参数的综合。如上所述,一些过滤器要求具有提高的热稳定性以满足过滤产品规范。存在一些这样的应用:其中驻极体过滤介质在高温下应当能抵抗电荷的减少。申请人证实,当本发明的驻极体制品在经受高温加速老化处理后接受测试时,所述驻极体制品可以仍然具有超常的品质因数。具体地说,申请人已经证实,本发明的驻极体制品经过在 100℃ 下进行老化处理 9 小时后,可以具有超常的品质因数。由该试验得到的 Q 值被称为“Q9”。本发明的驻极体制品即使在高温下被“老化”较长的时间,其仍可以保持良好的过滤效率。

[0012] 在本发明的附图和详细说明中,充分显示和描述了本发明的这些和其它的特征或优点,其中相同的参考标号用来表示相似的部件。但是,应该理解,附图和说明书仅是为了说明,而不应理解为是对本发明范围的过度限制。

[0013] 术语表

[0014] 以下所列术语的含义规定如下:

[0015] “气悬体”是指包含固态或液态形式的悬浮颗粒的气体;

[0016] “氟原子%”是指使用 X 射线光电子能谱法 (XPS),根据“测定氟的表面浓度的方法”来测定的氟的量;

[0017] “背景值”是指这样一个值,如果低于该值,就不再能够区分出谱图信号和系统噪音了(对除了氮原子以外的所有杂原子而言;对于氮原子而言,其背景值为 0.0040);

[0018] “污染物”是指颗粒和/或其它通常可能不会被视为颗粒、但可能对呼吸有害的物质(例如有机蒸气);

[0019] “电介质”是指针对直流电流为不导电的;

[0020] “驻极体”是指至少带有准永久电荷的电介质制品;

[0021] “带有电荷”是指存在着电荷分离;

[0022] “纤维”作为形容词使用时是指含有纤维以及其它可能的成分;

[0023] “纤维驻极体网 1 是指包含纤维并至少带有准永久电荷的织造或非织造网;

[0024] “氟化”是指将氟原子置于制品的表面上;

[0025] “含氟物质”是指包含氟原子的分子和部分,包括(例如)氟原子、单质氟以及含氟基团;

[0026] “杂原子”是指除了碳、氢或氧以外的任何的原子,该原子与氟发生反应而形成稳定的键,并且包括(但不限于)P、N、B、Si 和 S(如下文“杂原子测定”中所述,如果所含杂原子的量高于“背景值”,则认为该杂原子存在于所述聚合物材料中);

[0027] “非导电”是指室温(22℃)下体积电阻率大于约 10^{14} 欧姆·厘米;

[0028] “非织造”是指这样一种结构或这样一种结构的一部分,在该结构中,纤维或其它结构性成分是通过除了织造以外的方法而保持在一起的;

[0029] “持久电荷”是指这样一种电荷,该电荷在驻极体中保留的时间至少达到其中使用了所述驻极体制品的产品所被普遍接受的有用寿命;

[0030] “等离子体”是指这样一种物质状态,其中分子或原子被有效地离子化,使得电荷可以自由流动;

[0031] “聚合物”是指这样一种有机物质,其包含规则或不规则排列的、重复连接的分子单元或基团;

[0032] “聚合物”或“聚合”作为形容词使用时是指包含聚合物以及其它可能的成分;

[0033] “聚合物成纤材料”是指这样一种组合物,其包含聚合物,或包含能够形成聚合物的单体并可能包含其它成分,而且能够形成固态纤维;

[0034] “准永久的”是指在环境气氛条件(22℃,101,300 帕斯卡(Pa)气压,和 50%的湿度)下,电荷在制品中保留足够长的时间,在该时间内所述电荷可以明显地被测出;

[0035] “短纤”是指被切成通常所限定的长度(一般为约 2 厘米至约 25 厘米)、并且纤维直径一般为至少 15 微米的纤维;

[0036] “表面氟化”是指使氟原子存在于表面（例如，聚合物制品的表面）上；

[0037] “表面改性的 1 是指表面的化学结构已经从初始状态发生了改变；

[0038] “热塑性”指这样一种聚合物材料，该聚合物材料在受热时会软化，在冷却时又会硬化，而不会发生可觉察出的化学变化；以及

[0039] “网”是指这样一种结构，其在某两个方向上的尺寸明显大于第三个方向上的尺寸，并且是可透气的。

[0040] 附图简要说明

[0041] 图 1 是可以使用本发明的驻极体过滤介质的一次性呼吸面罩 10 的立体图；

[0042] 图 2 是图 1 所示的呼吸面罩 10 的面罩主体 12 的剖视图，示出了纤维驻极体过滤层 20；

[0043] 图 3 是具有可以容纳本发明的驻极体过滤介质的过滤器芯 28 的呼吸面罩 24 的立体图；

[0044] 图 4 是本发明的非纤维驻极体制品 40 的示图；以及

[0045] 图 5 是氟化 BMF 网的 ToF-SIMS 谱的示图，其中着重显示了 $C_4F_9^-$ 的图谱。

[0046] 优选实施方案的详述

[0047] 在描述本发明的优选实施方案的过程中，为了描述清楚的目的，使用了特定的术语。但是，本发明不应该限定于所选择的特定的术语，并且应该理解，每一个所选择的术语均包括所有进行类似操作的技术等同形式。

[0048] 适用于本发明的网可以由多种方法制备而得，这些方法包括气流成网法、湿法成网法、水刺法、纺粘法和熔喷法，例如文献：Van A. Wente, Superfine Thermoplastic Fibers, 48 INDUS. ENGN. CHEM. 第 1342-1346 页和 Van A. Wente 等人所著的、标题为 Manufacture of Super Fine Organic Fibers 的、Naval Research Laboratories 的报告 No. 4364 (1954 年 5 月 25 日出版) 中所述。也可以采用由使用这些技术的组合以及这些纤维的组合所制备的网。微纤维，特别是熔喷微纤维，特别适合用于被用作过滤介质的纤维网中。如本文所使用，“微纤维”是指有效直径为约 25 微米或更小的纤维。有效纤维直径可以使用文献：Davies, C. N., The Separation of Airborne Dust and Particles, INST. MECH. ENGN., LONDON PROC. 1B (1952) 中的方程式 12 来计算。对于过滤应用而言，微纤维的有效纤维直径通常小于 20 微米，更通常为约 1 微米至约 10 微米。也可以使用由原纤化薄膜制成的纤维——例如，参见 Van Turnout 的美国再颁专利 RE30, 782、RE32, 171、美国专利 3, 998, 916 和 4, 178, 157。

[0049] 短纤也可以与微纤维联合使用以改善网的蓬松度 (loft)，即降低网的密度。降低网的密度可以降低网的压力降，使空气更容易通过过滤器。较低的压力降在个人呼吸保护装置中是特别需要的，因为其可以使呼吸保护器佩戴起来更加舒适。当压力降较小时，需要较低的能量来吸入空气使之穿过过滤器。佩戴负压式面罩（即这样一种呼吸保护器，该呼吸保护器需要由佩戴者的肺部产生的负压来吸入空气使之穿过过滤器）的呼吸保护器佩戴者因此不必费力地呼吸过滤的空气。需要较低的能量这一点在电动过滤系统中也会是有益的：可减少与驱动风扇有关费用，延长电池供电系统中的电池的使用寿命。常规的非织造纤维过滤器中含有不超过约 90 重量%的短纤，更通常含有不超过约 70 重量%的短纤。通常，剩余的纤维是微纤维。包含短纤的网的例子在 Hauser 的美国专利 4, 118, 531 中有所

公开。

[0050] 出于各种目的（包括吸附目的、催化目的和其它目的）考虑，驻极体网也可以包含活性微粒。例如 Senkus 等人的美国专利 5,696,199 描述了多种可能合适的活性微粒。具有吸附性能的活性微粒（例如活性炭或活性氧化铝）可以被加入网中，以在过滤操作过程中除去有机蒸气。活性微粒可以以高达约 95 体积%的量存在于网中。例如，负载有颗粒的非织造网的例子在 Braun 的美国专利 3,971,373、Anderson 的美国专利 4,100,324 和 Kolpin 等人的美国专利 4,429,001 中有所描述。

[0051] 可适用于制造驻极体制品的聚合物包括热塑性有机非导电性聚合物。这些聚合物通常能够保持较大的捕获电荷，并能够通过（例如）熔喷装置或纺粘装置加工成纤维。术语“有机”是指聚合物的主链上包含碳原子。优选的聚合物包括聚烯烃，例如聚丙烯、聚-4-甲基-1-戊烯、包含一种或多种这些聚合物的共混物或共聚物、以及这些聚合物的组合。其它的聚合物（可包括聚乙烯、其它聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、其它聚酯）、以及这些聚合物与可任选的其它非导电性聚合物的组合可用作聚合物成纤材料，或用于制造其它驻极体制品。

[0052] 聚合物驻极体制品，特别是纤维，也可以通过挤出或成型的方式而具有多种聚合物成分——参见 Krueger 和 Dyrud 的美国专利 4,729,371 以及 Krueger 和 Meyer 的美国专利 4,795,668 和 4,547,420。不同的聚合物成分可以被设置成同心排列或沿纤维长度方向纵向排列，以形成（例如）双组分纤维。纤维可以被排列成“宏观上均质”的网，即，由每一根的总体组成均相同的纤维制成的网。

[0053] 纤维可由这些聚合物结合其它合适的添加剂制成。可能的添加剂是热稳定性的有机三嗪类化合物或低聚物，这些化合物或低聚物除了三嗪环上的氮原子以外，还含有至少一个氮原子——参见 Rousseau 等人的美国专利 6,268,495、5,976,208、5,968,635、5,919,847 和 5,908,598。其它已知的、对通过喷射水流来充电的驻极体具有增强作用的添加剂为 Chimassorb™ 944 LF（聚[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-均三嗪-2,4-二基][[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]亚己基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]），可得自 Ciba-Geigy 公司。

[0054] 用于本发明的纤维不需含有离聚物——特别是经过金属离子中和的、乙烯与丙烯酸或甲基丙烯酸或两者的共聚物——以制造适合于过滤应用的纤维制品。非织造纤维驻极体网可以合适地由上述聚合物制成，而无需含有 5 重量%至 25 重量%的、部分酸基被金属离子中和的（甲基）丙烯酸。

[0055] 可以在使聚合物与添加剂的热熔共混物成形后，将含有添加剂的纤维淬火，然后进行退火和充电步骤，以形成驻极体制品。通过以这种方式制造驻极体，可赋予制品增强的过滤性能——参见 Rousseau 等人的美国专利 6,068,799。驻极体制品也可以被制为具有较低含量的可萃取的烃类（< 3.0 重量%），以提高负载性能——参见 Rousseau 等人的美国专利 6,776,951。

[0056] 根据本发明用于制造驻极体制品的聚合物材料在室温下的体积电阻率优选为 10^{14} 欧姆·厘米或更大。更优选的是，其体积电阻率为约 10^{16} 欧姆·厘米或更大。可根据标准化测试 ASTM D257-93 测定聚合物成纤物料的电阻率。用于制造驻极体制品（例如熔喷纤维）的聚合物成纤物料也应当基本不含诸如抗静电剂之类的组分，该静电剂会增大导电性

或妨碍驻极体制品接受并保持静电荷的能力。

[0057] 用于呼吸过滤器的、包含非织造聚合物纤维网的驻极体的单位重量通常为约 2 克 / 平方米至 500 克 / 平方米 (g/m^2), 更通常为约 $20\text{g}/\text{m}^2$ 至 $150\text{g}/\text{m}^2$ 。单位重量是每单位面积的过滤网的质量。这种非织造聚合物纤维网的厚度通常为约 0.25 毫米至 20 毫米 (mm), 更优选为约 0.5mm 至 2mm。过滤元件中通常使用多层纤维驻极体网。纤维驻极体网的密实度 (solidity) 通常为约 1 至 25, 更通常为约 3 至 10。

[0058] 本发明的驻极体制品可用作适于至少覆盖住佩戴者的鼻子和口的过滤面罩中的过滤介质。

[0059] 图 1 示出了过滤面罩 10 的例子, 所述过滤面罩可由包含根据本发明制造的带电荷的非织造网构成。大体为杯状的主体部分 12 适于佩戴在佩戴者的鼻子和口上。主体部分 12 是多孔的, 以便吸入的空气可以通过。驻极体过滤介质设置在面罩主体 12 中 (通常基本上覆盖整个表面区域), 以便除去吸入空气中的污染物。顺应性的鼻夹 13 可以被设置在面罩主体上, 以帮助保持面罩主体严丝合缝地贴合在佩戴者的鼻子上。鼻夹可以是 Castiglione 的美国外观专利 Des. 412, 573 和 5, 558, 089 中所述的“M 状”的夹子。可以提供带子或系带系统 14, 以将面罩主体 12 保持在佩戴者的面部。尽管图 1 中示出了两根带子的系统, 但是系带 14 可以仅仅使用一根带子 16, 而且可以为多种其它的结构——例如, 参见 Japuntich 等人的美国专利 4, 827, 924、Seppalla 等人的 5, 237, 986 以及 Byram 的 5, 464, 010。呼气阀可以被设置在面罩主体上, 以快速将面罩内部中的呼出空气排出——参见 Japuntich 等人的美国专利 5, 325, 892、5, 509, 436、6, 843, 248 和 6, 854, 463; 也参见 Bowers 的美国再颁专利 RE37, 974。

[0060] 图 2 示出了面罩主体 12 的横截面的例子。如标号 18、20 和 22 所示, 面罩主体 12 可以具有多个层。驻极体过滤介质可以由其它层支撑, 所述其它层例如为: 由诸如双组分纤维之类的热粘合纤维制成的成形层, 其中所述双组分纤维具有外部热塑性成分, 该热塑性成分能够将纤维在纤维交叉点处粘合到其它纤维上。层 18 可以是外部成形层, 层 20 可以是过滤层, 层 22 可以是内部成形层。成形层 18 和 22 支撑过滤层 20, 并赋予面罩主体 12 以形状。尽管本说明书中使用术语“成形层”, 但是成形层也具有其它的作用, 在位于最外层的情况中, 甚至可以起到诸如保护过滤层和预过滤气流之类的初级作用。此外, 尽管使用术语“层”, 但是一层实际上也可以包含多个亚层, 这些亚层组合在一起以达到所需的厚度或重量。在一些实施方案中, 面罩中仅仅包含一层成形层 (通常是内部成形层), 但是如果使用两层成形层, 例如如图 2 所示, 在过滤层的两侧各设置一层成形层, 则可以更便捷地实现成形作用, 并且所得物更持久耐用。成形层的例子在以下专利中有所描述: Berg 的美国专利 4, 536, 440、Dyrud 等人的 4, 807, 619、Kronzer 等人的 5, 307, 796、Burgio 的 5, 374, 458 以及 Skov 的 4, 850, 347。尽管图 1 和 2 中示出的示意性的面罩主体大体上是圆的、杯状的结构, 但是面罩主体也可以有其它的形状——例如, 参见 Japuntich 的美国专利 4, 883, 547。

[0061] 图 3 示出了可使用本发明的驻极体制品作为过滤介质的另外的呼吸保护器 24。呼吸保护器 24 包括弹性面罩主体 26, 所述面罩主体 26 具有固定于其上的过滤器芯 28。面罩主体 26 通常包括可以舒服地贴合在人的鼻子和口上的弹性面部构件 30。过滤器芯 28 可以容纳有本发明的驻极体过滤介质, 以在污染物被佩戴者吸入之前就将其捕获。过滤元件可以仅仅包括本发明的聚合物驻极体过滤制品, 或者还可以具有气体过滤介质, 例如活

性炭床。多孔的盖或屏 32 可以被设置在过滤器芯上,以保护过滤元件的外部表面。其它可以使用本发明的驻极体过滤介质的过滤器芯的例子例如在呼吸保护器用过滤器芯(例如 Brostrom 等人的美国再颁专利 Re. 35, 062 或 Burns 和 Reischel 的美国专利 5, 062, 421 中所披露的过滤器芯)中有所披露。如这些专利所示,可以使用多个过滤器芯。过滤器芯可以是可拆除的和可更换的。另外,本发明的过滤介质可以用于动力驱动空气净化呼吸器(PAPR)的过滤器芯中。有关 PAPR 的例子,参见 Bennett 等人的美国专利 6, 666, 209 和 Cook 等人的 6, 575, 165。另外,本发明的过滤介质也可以用于逃生面罩的过滤器芯中——参见 Martinson 等人的美国外观专利 D480, 476 和 Resnick 的美国专利 6, 302, 103、6, 371, 116 和 6, 701, 925。

[0062] 图 4 示出了过滤介质阵列 40 的立体图。阵列 40 的结构可以包括多个流体通道 42, 所述流体通道具有位于阵列 40 第一侧 44 上的

[0063] 43 和位于阵列第二侧 48 上的出口 46。流体通道可由波浪形的或微结构化的层 50 和盖层 (cap layer) 52 限定。具有特定断面形状 of 的层 50 可以与盖层 52 在一个或多个顶峰或谷底处结合在一起。通过将结构化元件和平面元件的多个层层叠,可获得微通道排列。流体通道往往具有较大的纵横比,并且膜层优选带有电荷,以使制品 40 具有良好的捕获效率。阵列 40 的压力降(从第一侧 44 到第二侧 48 的压力降)是可以忽略的。

[0064] 这样,用于过滤目的的非纤维驻极体制品可以采用成形膜、微结构化表面或多个微结构通道的形式。非纤维驻极体制品的例子在 Insley 等人的美国专利 6, 752, 889、Insley 等人的 6, 280, 824、VanTurnout 的 4, 016, 375 以及 Rutherford 的 2, 204, 705 中有所描述。

[0065] 氟化

[0066] 本发明的氟化驻极体可以通过采用化学反应、吸附、浓缩或其它合适的方式将气相中的含氟物质转移到制品中而制得。可以将聚合物制品氟化(可任选地在存在表面改性用放电条件的情况下进行),接着对制品进行充电,以制成氟化驻极体。可供选择的另一种方式是,可先对本发明的制品进行充电,然后再进行氟化。

[0067] 可以通过将聚合物制品暴露于含有含氟物质的气氛中来对聚合物制品的表面进行改性,使之包含氟原子。氟化过程可以在常压条件下进行,但优选在小于常压的压力下进行,更优选在减压条件下进行。“减压 1 是指压力小于 700 帕斯卡 (Pa)。优选的是,压力小于 140Pa。氟化过程优选为在受控气氛下进行,以免污染物妨碍氟原子被引入到制品表面上。术语“受控”是指装置能够控制发生氟化反应的腔室中的气氛的组成。所述气氛优选为基本上不含氧气和其它不期望的成分。所述气氛通常含有小于 1 体积%、优选小于 0.01 体积%的氧气或其它不期望的成分。

[0068] 上述气氛中存在的含氟物质可以衍生自:室温下是气体的含氟化合物,加热时变为气体的含氟化合物,或者能够被蒸发的含氟化合物。有用的含氟物质源的例子包括氟原子、单质氟、碳氟化合物(例如 CF_4 、 C_3F_8)、无机氟化物(例如氟化硫(例如 SF_6)、氟化氮(例如 NF_3)、 PF_3 、 BF_3 和 SiF_4)、六氟环氧丙烷 (HFPO)、八氟四氢呋喃 (OFTHF)、及其组合。含氟物质气氛也可以包含惰性稀释气体,例如稀有气体氦气、氩气等、及其组合。氦气也可以被用作稀释剂。

[0069] 当在存在含氟物质源的情况下实施在氟化过程中使用的放电处理时,该放电处

理能够改变聚合物制品的表面化学性质。放电处理可以以等离子体的形式进行,例如辉光放电等离子体、电晕等离子体、无声放电等离子体(也被称为介质阻挡放电等离子体和交流电(“AC”)电晕放电等离子体)和复合等离子体(例如常压下的辉光放电等离子体和伪辉光放电等离子体)——参见 Jones/Lyons 等人的美国专利 6,808,551、6,660,210、6,562,112、6,432,175、6,409,806、6,398,847 和 6,397,458。优选的是,等离子体是减压条件下的交流等离子体。有用的表面改性用放电处理工艺的例子在 Strobel 等人的美国专利 5,244,780、4,828,871 和 4,844,979 中有所描述。

[0070] 另外的氟化方法可以包括将聚合物制品浸渍在针对单质氟为惰性的液体中,并且使含单质氟的气体鼓泡通过该液体,以产生表面氟化的制品。针对氟为惰性的有用的液体的例子包括全卤化的液体,例如全氟化液体,如 Performance Fluid PF 5052(可购自 3M 公司)。鼓泡通过该液体的含单质氟的气体可包含惰性气体,例如氮气、氩气、氦气、及其组合。

[0071] 在特定的流速下, Q9 值越高,驻极体的过滤性能越好。优选的是,驻极体的 Q9 值为至少约 1.5/mmH₂O,优选为至少约 1.7/mmH₂O,更优选为至少约 2.0/mmH₂O。Q9 值可以根据下面所阐述的试验来测定。通过本发明可以获得更高的热刺激放电电流(TSDC)值,而这对应于更高的热稳定性。含有聚丙烯的驻极体的 TSDC 的最大值优选大于 130℃,更优选大于 140℃。

[0072] 氟的表面浓度可以采用化学分析用电子能谱法(ESCA)来确定,该方法也被称为 X 射线光电子能谱法或 XPS 法。当使用 XPS 法分析时,本发明的驻极体的表面含有约 40 原子%至约 65 原子%的氟。使用 XPS 法分析样品的最外层表面(即,约 30 埃至 100 埃)的元素组成。

[0073] 此外,驻极体表面的驻极体氟饱和系数(FSR)小于约 200,优选为小于约 180,并且可以小于约 120。FSR 的下限通常大于约 30 至 35。氟饱和系数 FSR 可以通过将样品的氟原子%除以样品的饱和/不饱和比而测得。氟原子%和饱和/不饱和比可以通过采用下述 XPS 法和 ToF-SIMS 法来测定。

[0074] 为了达到本发明的氟饱和系数,优选在这样的系统中制备(氟化)驻极体制品:将该系统抽空,使压力低于约 4 帕斯卡,再充入连续供送的所需的氟化气氛,同时控制泵送速度,以获得所需的工作压力。本发明人发现在减压条件下使用交流电放电处理,可以便捷地进行该氟化步骤。

[0075] 当杂原子可被检测出(其含量高于其“背景值”)时,认为该杂原子存在于驻极体制品中。驻极体制品中的杂原子含量优选为高于背景值约 100%,更优选为高于背景值约 500%,还更优选为高于背景值约 1000%。优选的杂原子包括 S、N、B、Si、及其组合。其它杂原子可包括(例如)P、As、U、W、Ti 和 Fe。

[0076] 赋予电荷

[0077] 可以使用各种方法赋予聚合物制品以驻极体电荷。如 Kubik 等人的美国专利 4,215,682 中所教导,可以在聚合物材料被挤出模孔时,使用带电粒子对其进行轰击。可供选择的另一种方式是,如 vanTurnhout 的美国再颁专利 RE 30,782、31,285 和 32,171、Wadsworth 等人的美国专利 4,375,718 和 5,401,446、Klasse 等人的美国专利 4,588,537 以及 Nakao 的美国专利 4,592,815 中所述,可以使用 DC 电晕充电法。也可以通过使聚合物制品与水或极性液体相接触来充电。描述通过使用水来充电的方法(即水力充电法)的文献

包括 Angadjivand 等人的美国专利 5,496,507、6,119,691、6,375,886 和 6,783,574、Eitzman 等人的美国专利 6,406,657 以及 Insley 等人的美国专利 6,743,464。如 Eitzman 等人的美国专利 6,454,986 中所教导,也可以通过将驻极体制品暴露于极性液体中而不是水中的方式来充电。水力充电法是优选的赋予纤维以电荷的方法,因为该方法采用了容易得到的、易于处理并且环境友好的材料。水力充电法与本发明方法联合使用时还会提供较高的 Q9 值。可以对制品的一个或多个表面进行充电处理。

[0078] 水力充电法将正电荷和负电荷沉积到纤维上,使得正电荷和负电荷无规地分散在整个网中。无规的电荷分布往往产生非极化的网。因此,通过使用极性液体(如水)进行充电而制成的非织造纤维驻极体网,在垂直于网平面的平面内可以基本上是非极化的。已经以这种方式进行充电的纤维理想地表现出如 Angadjivand 等人的美国专利 6,119,691 中的图 5C 所示的电荷位形(charge configuration)。如果纤维网还经历电晕充电处理,其将表现出与该专利中的图 5B 所示的电荷位形类似的电荷位形。由仅使用水力充电法进行充电的纤维所形成的网,通常在整个网中都具有未极化的捕获电荷。“基本上未极化的捕获电荷”是指使用热刺激放电电流(TSDC)法进行分析,纤维驻极体网中的可检测到的放电电流小于 $1\mu\text{C}/\text{m}^2$,其中分母是电极表面积。这种电荷位形可以通过对该网施加 TSDC 而表现出来。一个有用的水力充电法的例子包括使喷射水流或水滴流在一定压力下撞击制品达到足够的时间,以赋予该网过滤增强性的驻极体电荷,然后干燥该制品——参见 Angadjivand 等人的美国专利 No. 5,496,507。使上述制品被赋予的过滤增强性驻极体电荷达到最佳化所需的压力随着所使用的喷射器的类型、形成该制品的聚合物的类型、聚合物中的添加剂的类型和浓度以及制品的厚度和密度的不同而改变。合适的压力为约 10psi 至约 500psi (69kPa 至 3450kPa)。喷射水流或水滴流可以通过任何合适的喷射装置来提供。一个有用的喷射装置的例子是用于对纤维进行水刺的装置。

[0079] 采用本说明书所描述的方法而形成的氟化驻极体适于用作(例如)下列装置中的静电元件:例如电声装置(例如麦克风、耳机和扬声器)、流体过滤器、尘粒控制装置(例如高压静电发生器中的尘粒控制装置)、静电记录器、呼吸保护器(例如预滤器、滤毒罐、一次性过滤器芯)、加热器、通风器、空调和面罩。

[0080] 使用 X 射线光电子能谱法(XPS)测定氟的表面浓度的方法

[0081] X 射线光电子能谱法(XPS)是使用软 X 射线束($\text{AlK}\alpha$, 1486.6eV)作为探测器的表面分析技术。X 射线辐照材料而产生光电子,这些光电子用其动能和强度来表征。光电子的动能可以提供元素和它们的化学状态的定量信息。XPS 法探测样品表面的最外层(约 30 埃至 100 埃)。该方法对除了氢和氦以外的基本上所有的元素都敏感,其检测极限低至约 0.1 原子%。

[0082] 使用 Kratos Axis Ultra 分光计(得自位于英格兰曼彻斯特市的 Kratos Analytical 公司),该分光计装有单色 $\text{Al K}\alpha$ X 射线激发源和球面镜分析器。该分光计的 X 射线能量等于或接近 168 瓦(W) (14kV, 12mA)。对于样品表面的测量而言,所有记录谱图的光电子的飞离角(take-off angle)都是 90 度。Kratos 系统的取样面积为约 800 微米(μm) $\times$ 600 μm 。在分析过程中真空系统中的压力等于或小于 7.0×10^{-6} 帕斯卡(Pa)。

[0083] 使用 XPS 法,可以由样品材料获得宽扫描全谱(wide scansurvey)。宽扫描全谱包含光电子峰,该峰是材料的表面上所存在的元素的特征。表面组成(以原子%表示)由核

心能级的光电子峰的相对面积得到,并进行线性背景扣除和校正(以便把仪器的原子灵敏度系数考虑在内)。通过分析聚(四氟乙烯)(PTFE)样品而验证了 Kratos 分光计的性能,结果表明氟原子%(APF)的实验值为 67%,碳原子%为 33%。这些数值与 PTFE 的理论化学计量比很好地吻合。

[0084] 下表 1 中给出了所采用的典型的全谱和碳 1s 谱(carbon 1s)的仪器设置:

[0085] 表 1

[0086]

分析	通能 (eV)	扫描长度 (eV)	eV/ 数据点 (eV)	时间 / 数据点 (毫秒)	扫描次数
全谱	160	0 至 1100	0.5	55	6

[0087] 使用 ToF-SIMS 法测量饱和 / 不饱和比的方法

[0088] 时间飞行二次离子质谱分析法 (ToF-SIMS) 是这样一种表面分析技术,其中使用上千伏能量的离子(一次离子)脉冲束轰击样品,导致样品表面的溅射。在溅射过程中,中性和离子化的原子和分子物质从表面发射出来。离子化的物质被称为“二次离子”,以区别于轰击用的一次离子。一种极性的二次离子在质谱仪的电场中被加速,并穿过飞行管到达检测和计数系统。同时离开样品表面并经历相同的加速电压的碎片产生以下结果:较轻的碎片在较重的碎片之前到达检测系统。碎片的“飞行时间”与其质量的平方根成正比,从而使得不同质量的碎片在飞行过程中发生分离,并且可以被单独地检测。分析中所测定的量是碎片质量除以碎片的电荷数 (m/z)。

[0089] 使用 Physical Electronics Trift I 装置(得自位于美国明尼苏达州的 Eden Prairie 公司)对样品进行 ToF-SIMS 分析,其中 15 千伏 (keV) Ga^+ 的一次离子束在 $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ 的样品目标面积上光栅化。ToF-SIMS 提供材料的最外层(10 埃至 20 埃)的化学信息,并产生正离子和负离子模式的碳氟化合物离子的谱图,该谱图延伸至 1000 原子质量单位 (u) 和更高的质量。对 C_3F_8 氟化的网的负离子谱所做的分析表明,碳氟化合物离子可以被分离成不同的低聚物系列,即,从完全饱和至高度不饱和。更突出的系列如下所示:

[0090] $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}^-$, 其中 $n = 1, 2, \dots$ 完全饱和系列(例子: C_4F_9^- 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}^-$)

[0091] $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}^-$, 其中 $n = 3, 4, \dots$ 不饱和系列(例子: C_4F_7^- 、 $\text{C}_8\text{F}_{15}^-$)

[0092] $\text{C}_n\text{F}_{2n-3}^-$, 其中 $n = 6, 7, \dots$ 不饱和系列(例子: $\text{C}_7\text{F}_{11}^-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{13}^-$)

[0093] $\text{C}_n\text{F}_{2n-5}^-$, 其中 $n = 8, 9, \dots$ 高度不饱和系列(例子: $\text{C}_8\text{F}_{11}^-$ 、 $\text{C}_{10}\text{F}_{15}^-$)

[0094] 通常,这些离子系列各自表现出在较高质量处往往出现拖尾的强度分布。不饱和离子系列大体上表示样品的直接氟化,而 n 大于 3 的不饱和离子系列则表示沉积在样品上的高度支化的含氟聚合物涂层。

[0095] 使用下面的方程式计算饱和 / 不饱和比 (SUR):

[0096] $\text{SUR} = C_s / C_u$ (无量纲)

[0097] 其中:

[0098] $C_s = \sum_{n=4}^8 C_n F_{2n+1}$ 饱和离子计数

[0099]
$$C_u = \sum_{n=4}^8 C_n F_{2n-1} + \sum_{n=6}^9 C_n F_{2n-3} + \sum_{n=8}^{10} C_n F_{2n-5}$$
 不饱和离子计数

[0100] “ C_xF_y ”的值是指定结构的离子在下表 2 所示的谱图位置处的计数。

[0101] 表 2

[0102]

离子结构	谱图中的 标称质量 (m/z)	谱图中的 低质量 (m/z)	谱图中的 高质量 (m/z)
C_4F_9	219	218.329	219.953
C_5F_{11}	269	268.146	270.036
C_6F_{13}	319	318.218	319.981
C_7F_{15}	369	368.174	369.953
C_8F_{17}	419	418.146	419.942
C_4F_7	181	180.356	181.87
C_5F_9	231	230.312	231.843
C_6F_{11}	281	280.191	281.887
C_7F_{13}	331	330.218	331.87
C_8F_{15}	381	380.312	381.887
C_6F_9	243	242.191	243.887
C_7F_{11}	293	292.174	293.942
C_8F_{13}	343	342.202	343.925
C_9F_{15}	393	392.174	393.942
C_8F_{11}	305	304.163	305.914
C_9F_{13}	355	354.191	355.87
$C_{10}F_{15}$	405	404.229	405.831

[0103] 作为上述谱图类型的示例,图 5 示出了氟化聚丙烯喷吹微纤维(BMF)的 ToF-SIMS 谱图,更具体地说,该谱图记录了 $C_4F_9^-$ 离子物质。该图逐步提供了围绕 m/z 219 处的 $C_4F_9^-$ 离

子的放大图。如最下面的图所示,在所示两条竖线的限定范围(即 m/z 218.329 至 m/z 219.953) 内的 $C_4F_9^-$ 物质的离子计数为 1520。这是计算饱和 / 不饱和比 (SUR) 中使用的计数值。以这种方式针对特定的例子对饱和物质和不饱和物质进行计数,以便输入 SUR 计算式中。

[0104] 氟饱和系数

[0105] 氟饱和系数 (FSR) 是通过将样品的氟原子 % (APF) 除以它的饱和 / 不饱和比 (SUR) 而得的计算值,如下所示:

[0106] $FSR = APF / SUR$ 。

[0107] 热刺激放电电流 (TSDC)

[0108] 使用带有枢轴电极 (pivot electrode) 的 Solomat TSC/RMA 91000 型(可得自位于美国康涅狄格州 Stamford 市的 TherMold Partners, L.P., Thermal Analysis Instruments),进行热刺激放电电流 (TSDC) 研究。通过下述步骤制备测试样品:首先对样品进行 DC 电晕充电处理,以极化先前基本上未极化的捕获电荷。在环境条件下,使用水平放置的 4 个充电棒系列(得自位于美国宾夕法尼亚州 Hatfield 市的 Simco 公司,商品名为“CHARGEMASTER PINNER ARC RESISTANT CHARGING BAR”)进行 DC 电晕充电处理。充电棒按照棒 1 和棒 2、棒 2 和棒 3、棒 3 和棒 4 的中心距分别为 7.6cm、8.3cm 和 9.5cm 的方式分开放置。每个充电棒均位于相应的接地金属板的上方 3.5cm 处。将 +29 千伏的电压(相对于接地金属板)施加到每个充电棒上。通过将样品放置在连续移动 (2.54cm/秒) 的带(零件编号 8882802A,得自位于美国明尼苏达州 Minneapolis 市的 Light Weight Belting 公司)上,而对样品进行充电,该带通过充电棒和金属板之间,使得该带保持与金属板接触。

[0109] 为了测定 TSDC,将经过电晕处理的样品网置于 Solomat TSC/RMA 测试装置的电极之间。在 Solomat 装置中,将温度计置于靠近、但不接触样品的位置处,以记录放电时的温度。样品网看起来较为密实,即,没有可见的、贯穿样品网的孔洞。样品也足够大,足以完全覆盖 Solomat 装置的接触电极的顶部。为了保证样品网与电极形成良好的电接触,将样品网的厚度压缩约 10 倍。在样品被固定在该装置中的条件下,使用压力为约 110KPa 的氦气将空气从样品室中置换出去。采用液氮冷却的方式将该样品室冷却至约 5°C 的温度。

[0110] 在试验过程中,将样品在电场关闭的情况下于 5°C 下放置 5 分钟,然后以 5°C / 分钟的速度进行加热,同时测定放电电流。通过在所选峰的两侧的最小值之间画一条基线,并对该峰以下的面积求积分,可从每个 TSDC 谱峰计算出电荷密度。峰最大值定义为放电电流达到最大值时的温度。

[0111] 热稳定性品质因数 (Q9)

[0112] 通过以下方法测定待测样品的热稳定性品质因数 (Q9):首先将样品置于烘箱中,在 100°C 下处理 9 小时。将处理后的样品冷却,并进行颗粒渗透率测试。Q9 是一个计算值,该数值基于对邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 小颗粒在过滤通过测试样品时的颗粒渗透率的测定。使用 CertiTest 自动过滤测试仪(得自位于美国明尼苏达州 St. Paul 市的 TSI 有限公司)测定颗粒渗透率。该装置的流速被设置为 42.5 升 / 分钟 (L/min),相当于表面速度为 6.9 厘米 / 秒 (cm/sec)。关闭系统的粒子中和器。使用电子压力计,在表面速度为 6.9 厘米 / 秒时,测定样品的压力降。压力降以毫米水柱 (mm H₂O) 为单位记录。使用 DOP 渗透率和压力降根据下述公式由 DOP 渗透率的自然对数 (ln) 计算出 Q9:

[0113]

$$Q9[1/mmH_2O] = \frac{-\ln \left[\frac{DOP \text{渗透率}(\%)}{100\%} \right]}{\text{压力降}[mmH_2O]}$$

[0114] Q9 值越高,表明热处理后过滤性能越好。较低的 Q9 值实际上与热处理后过滤性能的下降相关。

[0115] 有效纤维直径

[0116] 根据文献 :Davies, C.N., The Separation of Airborne Dust and Particles, Institution of Mechanical Engineers, LONDON, Proceedings 1B, 1952 中所述的方法,使用方程式 12 并采用 32L/min 的空气流速来计算样品网的平均有效纤维直径 (EFD),单位为微米。

[0117] 网的密实度

[0118] 网的密实度是通过用该网的体密度除以该网构成材料的密度而确定的。网的体密度为该网的单位重量 (其重量与其表面积之比) 除以其厚度。通过测定已知面积的网的重量和厚度来确定该网的体密度。通过以下方法来测定网的厚度 :将样品网置于平的支撑体上,然后在负荷压力为 298 帕斯卡的条件下,将一块板 (直径为 9.81cm, 230g) 降低使其置于该样品上。在样品受压的情况下,测定该板和平的支撑体之间的距离。用样品网的重量除以该样品的面积就得到样品的单位重量 (BW),以克 / 平方厘米 (g/cm²) 为单位记录。通过用网的单位重量除以它的厚度来确定体密度,以克 / 立方厘米 (g/cm³) 为单位记录。通过用网的体密度除以制网材料的密度来确定网的密实度 (S)。如果供应商没有说明材料的密度,那么可以通过标准方法测定聚合物或聚合物成分的密度。密实度 (S) 被记录为指定样品的、无量纲的分数形式的百分固含量,并按照下式计算 :

$$[0119] \quad S = \rho_{\text{网}} / \rho_{\text{材料}} \times 100\%$$

[0120] 杂原子的测定

[0121] 通过使用 ToF-SIMS 法来测定材料表面中存在的杂原子。通过将杂原子离子的积分计数除以谱图中的总计数来确定杂原子相对于其它类别原子的量。表 3 列出了用于测定被引入例子中的杂原子的杂原子物质。

[0122] 表 3

[0123]

杂原子	离子结构	谱峰位置 (n/z)
S	SF ₃ ⁻	89
S	SF ₅ ⁻	127
N	CF ₂ N ⁻	64
N	CF ₄ N ⁻	102

N	C ₂ F ₄ N ⁻	114
N	C ₂ F ₆ N ⁻	152
N	C ₃ F ₆ N ⁻	164
N	C ₃ F ₈ N ⁻	202
N	C ₄ F ₈ N ⁻	214
B	¹⁰ B ⁺	10
B	¹¹ B ⁺ (硼同位素)	11
Si	²⁸ Si ⁺	28
Si	²⁹ Si ⁺	29
Si	³⁰ Si ⁺ (硅同位素)	30

[0124] 通常,杂原子包括氮、硫、磷、硅和硼。可明显地产生本发明中所述优点的杂原子含量为高于可检测的背景水平的那些含量。表 4 给出了杂原子的背景值 (如通过 ToF-SIMS 法杂原子比所确定)。杂原子含量必须要高于“背景值”才被认为是有益的。通常,背景值可达到 0.001,但是由于气氛中广泛存在氮元素,所以氮元素的背景值要显著大于其它所考虑的杂原子的背景值。

[0125] 表 4

[0126]

离子	背景值
硼阳离子	0.0003
硅阳离子	0.0007
硫阴离子	0.0006
氮阴离子	0.0040

[0127] 例子

[0128] 选用下面的例子只是为了进一步说明本发明的特点、优点以及其它细节。然而,应该理解,尽管这些例子用于这一目的,但其中所采用的具体的成分和用量、以及其它条件和细节不能被理解为过度限制本发明的范围。

[0129] 网的制备、等离子体处理和驻极体充电的一般过程

[0130] 例子中使用的喷吹微纤维 (BMF) 网由聚丙烯 (Fina EOD 97-13 聚丙烯树脂,可得自位于美国德克萨斯州 Houston 市的 FINA Oil andChemical 公司) 制成,其有效纤维直径为约 7.5 μm,单位重量为 62g/m²,网的密实度为 6%。按照文献:Wente, Van A.,

SuperfineThermoplastic Fibers, INDUSTRIAL ENG. CHEMISTRY, 第 48 卷, 第 1342-1346 页中概括描述的方式来制备网。

[0131] 采用料片输送工艺,在真空室中用 AC 等离子体以特定的等离子体总能量和 2250 瓦的功率对 BMF 网进行特定时间的等离子体处理,其中所述真空室中充有 24.7Pa 的含氟物质气体。采用 67Pa 的压力、以及 0.024 标准立方厘米 / 分钟 / 平方厘米样品的流速,分子在处理室中的停留时间估计为约 120 秒。控制泵的速度,以使该室达到所需的工作压力。料片输送系统使得样品移动而穿过位于一组鼓式电极之间的间隙,所述鼓式电极具有使得基材的两侧都受到等离子体处理的构造。对所述两侧中的每一侧都进行相同时间的处理。鼓式电极由环绕有同轴 6061 铝板的 6061 铝鼓构成,所述铝板形成基材穿过的间隙。为了维持等离子体,使用 RF 发生器 (13.56MHz) 来提供能量,其中该 RF 发生器通过自动匹配网络 (RF-50 和 AMN-20-K, 得自位于美国新泽西州 Voorhees 市的 RF Plasma Products 有限公司) 连接。使用循环水将两组电极都冷却至 23℃。

[0132] 在等离子体处理后,以 Angadjivand 等人的美国专利 No. 5,496,507 中概括描述的方式对所得的网进行驻极体充电。通过使网移动经过喷头,该喷头将去离子水 (电阻率为约 6×10^6 欧姆·cm) 喷射到该网的一面上,同时对该网的另一面施加真空,由此来对该网进行充电。使用 Teejet 95015 型喷头 (可得自位于美国伊利诺伊州 Wheaton 市的 Spraying Systems 公司) 将水输送到网上。多个喷头被放置成彼此相隔 10cm 远、并离网 10.5cm 远,所述喷头在 689kPa 的压力下进行操作。水以每平方米网约 0.87 升水的速度喷出。网以 15cm/秒的速度、在真空度为低于常压 8.7kPa 的条件下经过喷头,所述真空被施加于约 0.6cm 宽的狭缝,该狭缝位于稀松网眼式输送带之下并与喷头相对。网的两侧都以这种方式进行处理。

[0133] 实施例 1

[0134] 使用两步氟化过程制备如“网的制备和处理的一般过程”部分中所述的 BMF 网。在该氟化过程的第一步中,将网暴露于 C_3F_8 等离子体中达 75 秒,然后又暴露于 SF_6 等离子体中达 75 秒。表 6 中给出了样品制备的条件——包括含氟物质气体、含氟物质气体的体积混合比、暴露时间和等离子体总能量,表 7 中给出了最终的氟原子% (APF)、饱和 / 不饱和比 (SUR)、氟饱和系数 (FSR) 和热稳定性品质因数 (Q9) 的相应的值。表 8 中还示出了样品表面上存在的杂原子。

[0135] 实施例 2

[0136] 使用混合 C_3F_8/NF_3 等离子体制备如“网的制备和处理的一般过程”部分中所述的 BMF 网。本实施例的混合气体中使用的气体为 C_3F_8/NF_3 的 50 体积% / 50 体积% (STP 条件下) 的混合物。表 6 中给出了样品制备的条件——包括含氟物质气体、含氟物质气体的体积混合比、暴露时间和等离子体总能量,表 7 中给出了最终的氟原子% (APF)、饱和 / 不饱和比 (SUR)、氟饱和系数 (FSR) 和热稳定性品质因数 (Q9) 的相应的值。表 8 中还示出了样品表面上存在的杂原子。

[0137] 实施例 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 和 14

[0138] 使用实施例 2 中的混合气体等离子体制备如“网的制备和处理的一般过程”部分中所述的 BMF 网,不同之处在于等离子体气体混合物的成分不同。表 6 中给出了样品制备的条件——包括含氟物质气体、含氟物质气体的体积混合比、暴露时间和等离子体总能量,

表 7 中给出了最终的氟原子% (APF)、饱和 / 不饱和比 (SUR)、氟饱和系数 (FSR) 和热稳定性品质因数 (Q9) 的相应的值。表 8 中还示出了样品表面上存在的杂原子。

[0139] 对比例 1c、2c、3c、4c、5c、6c、7c、8c 和 9c

[0140] 使用多种气态含氟物质制备如“网的制备和处理的一般过程”部分中所述的 BMF 网。表 6 中给出了样品制备的条件——包括含氟物质气体、含氟物质气体的体积混合比、暴露时间和等离子体总能量,表 7 中给出了最终的氟原子% (APF)、饱和 / 不饱和比 (SUR)、氟饱和系数 (FSR)、热稳定性品质因数 (Q9) 和 TSDC 数据的相应的值。表 8 中还示出了样品表面上存在的杂原子。

[0141] 对比例 10c、11c、12c 和 13c

[0142] 对比例 10c 至 13c 直接引用美国专利 No. 6, 397, 548 (Jones 等人), 该专利中的例子与本发明对比例的关系如表 5 所示。所有这些网都是在常压下氟化的, 其中所引用的含氟气体的浓度是经纯净氮气稀释的。表 6 中给出了样品制备的条件——包括含氟物质气体、暴露时间和等离子体总能量。表 7 中给出了最终的氟原子% (APF)、饱和 / 不饱和比 (SUR)、氟饱和系数 (FSR)、能够得到的热稳定性品质因数 (Q9) 和 TSDC 数据的相应的值。表 8 中还示出了样品表面上存在的杂原子。表中的缩写“NA”表示相应的信息不可得到。

[0143] 表 5

[0144]

对比例	说明	U. S. 6, 397, 548 中的例子
10c	1% CF ₄ 电晕氟化处理	6
11c	1% C ₂ F ₆ 电晕氟化处理	1
12c	0.1% C ₃ F ₈ 电晕氟化处理	27
13c	0.1% C ₅ F ₁₂ 电晕氟化处理	8

[0145] 表 6

[0146]

例子	含氟物质	含氟物质混合比 (体积% / 体积%)	暴露时间 (秒)	等离子体 总能量 (J/cm ²)
1	C ₃ F ₈ +SF ₆	依次	75(每一道工序)	9
2	C ₃ F ₈ /NF ₃	50/50	75	9.0
3	C ₃ F ₈ /NF ₃	33/66	120	14.4
4	C ₂ F ₆ /NF ₃	33/66	120	14.4

5	CF_4/NF_3	33/66	120	14.4
6	HFPO/NF_3	33/66	120	14.4
7	OFTHF/NF_3	33/66	120	14.4
8	OFTHF/NF_3	50/50	120	14.4
9	CF_4/NF_3	50/50	120	14.4
10	HFPO/NF_3	50/50	120	14.4
11	$\text{C}_3\text{F}_8/\text{N}_2$	50/50	120	14.4
12	$\text{C}_3\text{F}_8/\text{N}_2$	90/10	120	14.4
13	$\text{SiF}_4/\text{C}_3\text{F}_8$	50/50	120	14.4
14	$\text{BF}_3/\text{C}_3\text{F}_8$	50/50	120	14.4
1c	C_3F_8	100	120	14.4
2c	C_3F_8	100	75	9.0
3c	C_3F_8	100	20	2.4
4c	SF_6	100	20	2.4
5c	NF_3	100	20	2.4
6c	CF_4	100	75	9.0
7c	CF_4	100	20	2.4
8c	SiF_4	100	120	14.4
9c	BF_3	100	120	14.4
10c	CF_4	NA	NA	NA
11c	C_2F_6	NA	NA	NA
12c	HFP	NA	NA	NA
13c	C_5F_{12}	NA	NA	NA

[0147] 表 7

[0148]

例子	SUR (无单位)	APF (%)	FSR (无单位)	Q9 (1/mmH ₂ O)	TSDC (°C)
1	0.59	62	105	1.81	NA
2	0.76	54	71	2.09	NA
3	0.43	52	121	1.72	147
4	0.30	51	168	1.78	NA
5	0.28	51	179	1.65	NA
6	0.35	50	144	1.74	NA
7	0.55	52	95	1.70	NA
8	0.86	55	64	1.61	NA
9	0.33	45	136	1.63	NA
10	0.55	52	94	1.82	NA
11	1.27	55	43	1.75	NA
12	1.69	60	35	1.42	NA
13	0.78	58	74	1.87	NA
14	0.70	56	80	1.55	NA
1c	1.37	56	41	1.36	124
2c	1.14	55	48	1.25	NA
3c	1.08	43	40	0.82	NA
4c	0.34	37	109	1.00	NA
5c	0.68	37	54	0.78	NA
6c	0.34	35	103	1.47	122
7c	0.49	21	43	1.17	NA
8c	0.59	7.9	13	0.22	NA

9c	1. 69	1. 1	1	0. 47	NA
10c	0. 50	53	106	NA	NA
11c	1. 39	56	40	NA	NA
12c	0. 75	58	77	NA	NA
13c	2. 01	58	29	NA	NA

[0149] 表 8

[0150]

例子	ToF-SIMS 测得的杂原子比			
	S	N	B	Si
1	0. 0070	0. 0000	0. 0000	0. 0000
2	0. 0003	0. 0719	0. 0001	0. 0001
3	0. 0000	0. 0570	0. 0000	0. 0000
4	0. 0000	0. 0380	0. 0000	0. 0000
5	0. 0000	0. 0300	0. 0000	0. 0000
6	0. 0000	0. 0260	0. 0000	0. 0000
7	0. 0000	0. 0530	0. 0000	0. 0000
8	0. 0000	0. 0300	0. 0000	0. 0000
9	0. 0000	0. 0220	0. 0000	0. 0000
10	0. 0000	0. 0420	0. 0000	0. 0000
11	0. 0000	0. 0230	0. 0000	0. 0000
12	0. 0000	0. 0060	0. 0000	0. 0000
13	0. 0000	0. 0010	0. 0000	0. 0020
14	0. 0000	0. 0010	0. 0010	0. 0000
1c	0. 0000	0. 0000	0. 0000	0. 0000

2c	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3c	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4c	0.0180	0.0000	0.0000	0.0000
5c	0.0000	0.0040	0.0000	0.0000
6c	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7c	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8c	0.0000	0.0010	0.0050	0.2210
9c	0.0000	0.0000	0.0460	0.0060
10c	0.0004	0.0033	0.0000	0.0001
11c	0.0003	0.0021	0.0001	0.0002
12c	0.0002	0.0005	0.0000	0.0000
13c	0.0002	0.0010	0.0000	0.0000

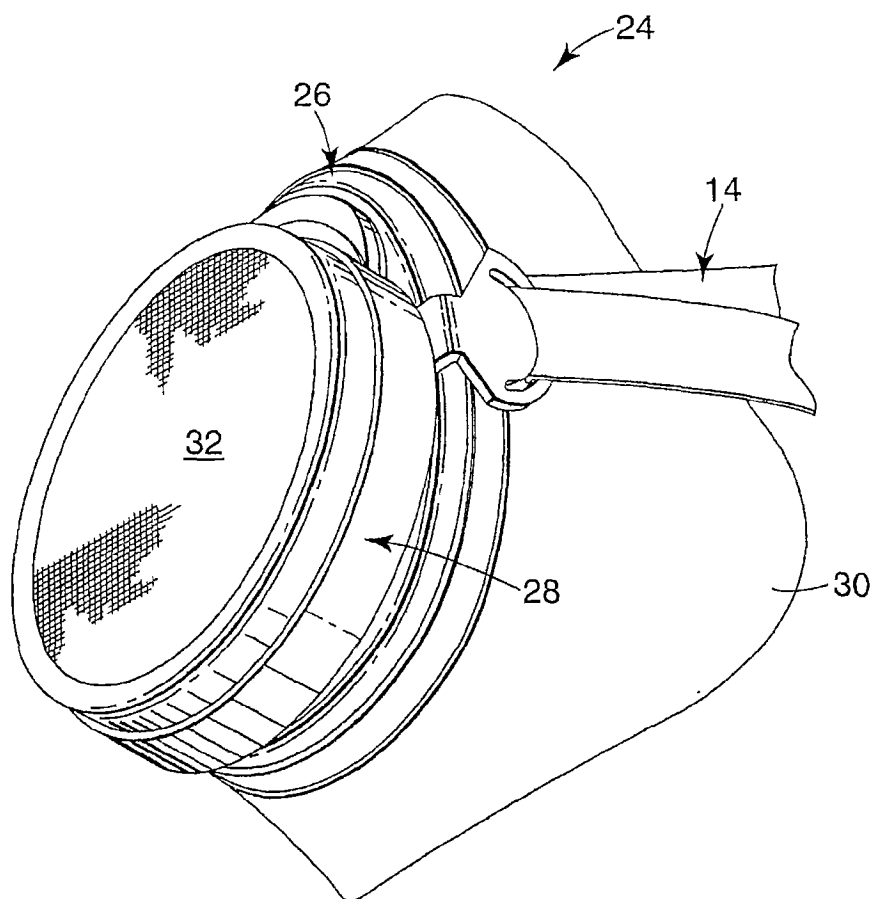
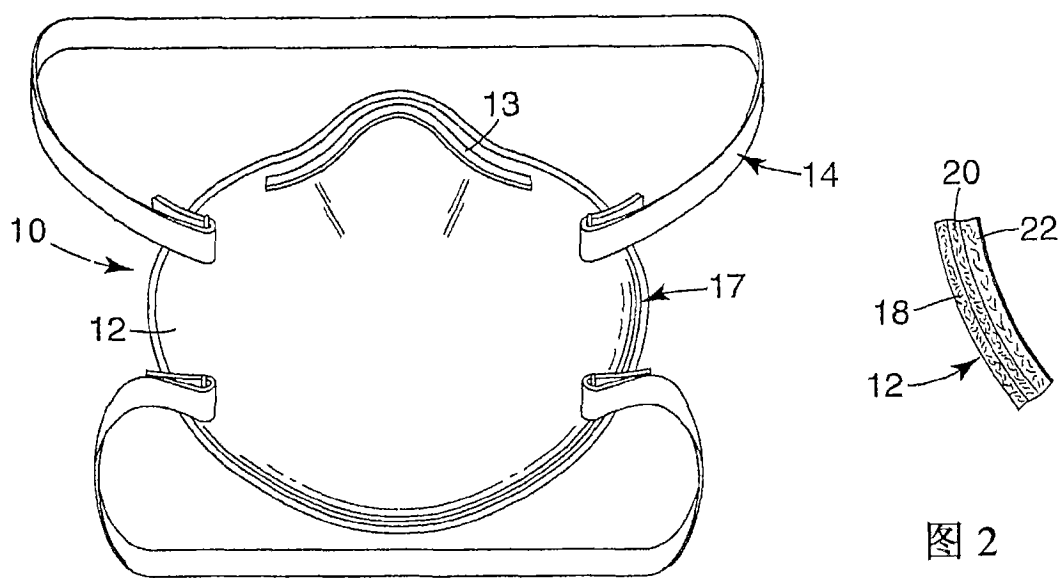
[0151] 由表7中给出的Q9过滤结果可明显看出,本发明的氟化过滤网的热稳定性过滤性能得到了显著的提高。

[0152] 与本专利申请同一天提交的、标题为“具有高的氟饱和系数的驻极体制品”(Electret Article Having High Fluorosaturation Ratio)的专利申请(代理人案卷号59337US002)也描述了用于获得热稳定性驻极体制品的方法。

[0153] 在不脱离本发明的精神和范围的前提下,本发明可以有各种改进形式和替换形式。因此,本发明并不局限于以上所述,而是取决于所附的权利要求书及其任何等同形式。

[0154] 在任何本文未具体公开的元件不存在的情况下,也可以恰当地实施本发明。

[0155] 以上引用的所有的专利和专利申请,包括在背景技术部分中所引用的专利和专利申请,都以引用方式全部并入本文。



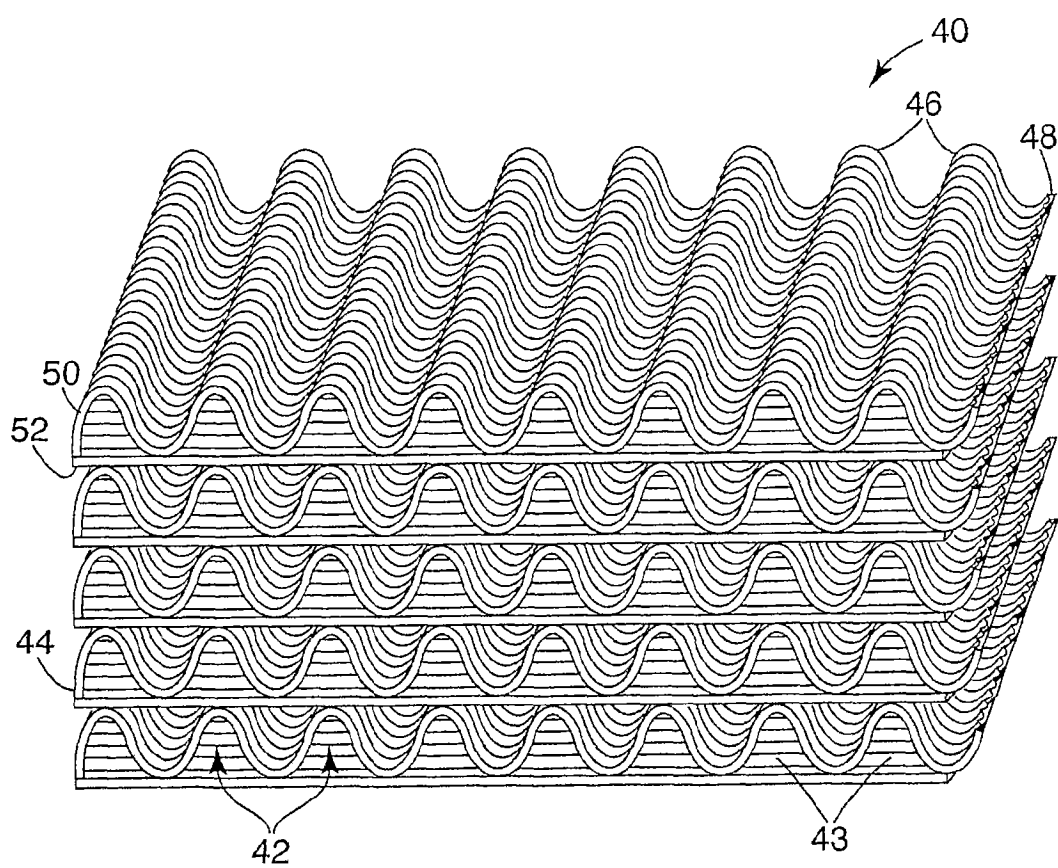


图 4

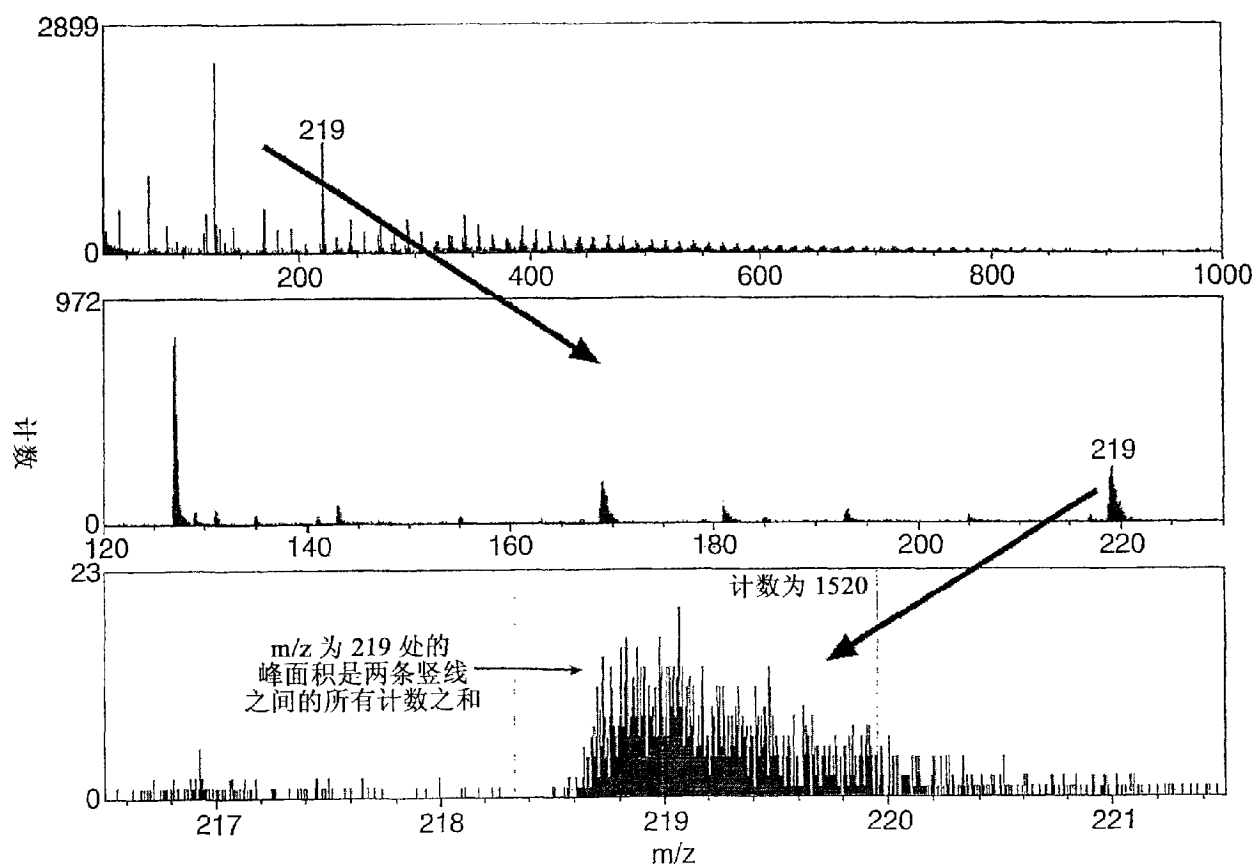


图 5