



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119278082 A

(43) 申请公布日 2025.01.07

(21) 申请号 202380041728.6

(22) 申请日 2023.04.07

(30) 优先权数据

63/329,155 2022.04.08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/017955 2023.04.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/196643 EN 2023.10.12

(71) 申请人 马蒂夫卢森堡公司

地址 卢森堡孔特恩

申请人 LMS技术公司

(72) 发明人 A·G·普拉特 L·蓬佩奥

J·特洛纳尔

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

专利代理师 王建秀 刘小立

(51) Int.Cl.

B01D 39/16 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B01D 39/14 (2006.01)

B32B 5/08 (2006.01)

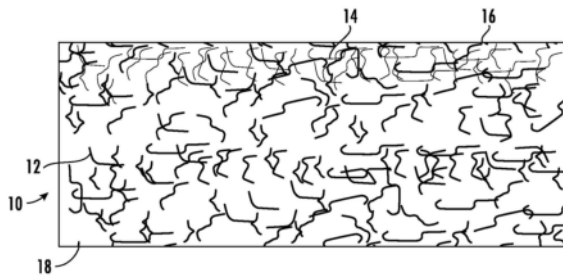
权利要求书3页 说明书33页 附图22页

(54) 发明名称

用于将纳米颗粒保留在纤维材料内的系统和  
方法

(57) 摘要

提供了用于产生包含纤维材料的产品例如过滤器的系统、装置和方法。用于生产纤维材料的系统包含用于将纤维基材从上游端推进到下游端的进料器和用于将粘合剂分散到基材上用粘合剂涂覆纤维的至少一部分的第一分散装置。该系统还包括第二分散装置,其用于将纳米颗粒分散通过基材的第一表面,使得纳米颗粒被布置在基材的第一表面和第二表面之间。粘合剂促进纤维和纳米颗粒之间的粘合,从而将纳米颗粒保留在基材的内部结构中。此外,促进这种粘合提供了纳米颗粒在整个基材中更均匀的分布,从而改善材料的性能特征。



1. 一种用于生产纤维材料的方法,所述方法包括:  
提供具有第一表面和与第一表面相对的第二表面的纤维的基材;  
将粘合剂分散到第一表面和第二表面之间的基材中;以及  
将纳米颗粒分散通过所述基材的第一表面,使得所述纳米颗粒被至少保留在所述基材的第一表面和第二表面之间,其中单个纳米颗粒的至少一个尺寸小于1微米。
2. 根据权利要求1所述的方法,还包括用所述粘合剂喷涂所述基材,使得所述粘合剂穿透所述基材的第一表面至其内部结构。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述粘合剂从所述基材的第一表面到第二表面分散。
4. 根据权利要求1所述的方法,还包括在所述基材的第二表面施加负压。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂包含选自由淀粉和胶粘剂组成的组的材料。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂包含选自由淀粉、糊精、瓜尔胶、PVOH和合成树脂组成的组的胶粘剂。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂是聚合物胶粘剂。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂包含选自由糊精和PVOH组成的组的材料。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂为溶液、乳液、悬浮液、热熔体、可固化的、纯的和/或组合。
10. 根据权利要求1所述的方法,还包括控制涂覆在所述纤维上的粘合剂的量。
11. 根据权利要求1所述的方法,还包括通过喷嘴的一个或多个开口喷涂所述粘合剂。
12. 根据权利要求1所述的方法,还包括将所述粘合剂浸涂到所述基材上。
13. 根据权利要求1所述的方法,还包括生成尺寸为约20至30微米的粘合剂液滴。
14. 根据权利要求6所述的方法,还包括使所述胶粘剂交联。
15. 根据权利要求14所述的方法,还包括向所述胶粘剂施加能量以使所述胶粘剂交联。
16. 根据权利要求1所述的方法,还包括将表面活性剂与所述粘合剂混合。
17. 根据权利要求1所述的方法,还包括在所述纳米颗粒已分散到所述基材中之后,用第二胶粘剂涂覆所述基材的纤维。
18. 根据权利要求1所述的方法,还包括将所述纳米颗粒分离或隔离在气态介质内,并将所述纳米颗粒分散到所述基材的第一表面中,使得所述单个纳米颗粒穿过所述基材的第一表面进入所述基材的深处。
19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述气态介质是压缩空气。
20. 根据权利要求1所述的方法,还包括将所述纳米颗粒隔离在液体介质内,并将所述纳米颗粒分散到所述基材的第一表面中,使得所述纳米颗粒穿过所述基材的第一表面进入所述基材的深处。
21. 根据权利要求1所述的方法,还包括加热所述纤维材料以将所述纳米颗粒粘合到所述基材内的纤维上。
22. 一种用于生产纤维材料的方法,所述方法包括:  
提供具有第一表面和与第一表面相对的第二表面的纤维的基材,其中所述纤维包括粘

合组合物;以及

将纳米颗粒分散通过所述基材的第一表面,使得所述纳米颗粒至少在第一表面和第二表面之间与粘合剂组合物粘合,其中所述纳米颗粒的至少一个尺寸小于1微米。

23. 根据权利要求22所述的方法,还包括在所述基材的第二表面施加负压。

24. 根据权利要求22所述的方法,其中所述纤维包含具有鞘和芯的生物组分纤维。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述芯与所述鞘是非同心的。

26. 根据权利要求24所述的方法,还包括加热所述鞘以将所述纳米颗粒结合到所述基材。

27. 根据权利要求22所述的方法,还包括将纳米颗粒隔离在气态介质内,并将所述纳米颗粒分散到所述基材的第一表面中,使得所述纳米颗粒穿过所述基材的第一表面并进入所述基材的深处。

28. 根据权利要求22所述的方法,其中还包括将纳米颗粒隔离在液体介质内,并将所述纳米颗粒分散到所述基材的第一表面中,使得所述纳米颗粒穿过所述基材的第一表面并进入所述基材的深处。

29. 一种用于生产纤维材料的系统,所述系统包含:

进料器,用于将纤维的基材从上游端推进到下游端;

第一装置,用于将粘合剂分散到所述基材上,以用所述粘合剂涂覆所述纤维的至少一部分;和

第二装置,用于将纳米颗粒分散通过所述基材的第一表面,使得所述纳米颗粒被布置在第一表面和第二表面之间的基材中,其中所述纳米颗粒的至少一个尺寸小于1微米。

30. 根据权利要求29所述的系统,其中所述第一装置是喷涂机,其被配置成分散所述粘合剂,使得所述粘合剂穿透所述基材的第一表面到所述基材的内部结构。

31. 根据权利要求30所述的系统,其中所述粘合剂从所述基材的第一表面到与所述第一表面相对的第二表面布置。

32. 根据权利要求31所述的系统,还包含能量源,其被配置成在所述基材的第二表面施加负压。

33. 根据权利要求29所述的系统,其中所述粘合剂包含选自由淀粉、糊精、瓜尔胶、PVOH和合成树脂组成的组的胶粘剂。

34. 根据权利要求29所述的系统,其中所述粘合剂包含选自由糊精和PVOH组成的组的胶粘剂。

35. 根据权利要求29所述的系统,其中所述粘合剂为溶液、乳液、悬浮液、热熔体、可固化的、纯的和/或组合。

36. 根据权利要求29所述的系统,其中所述粘合剂包括表面活性剂。

37. 根据权利要求29所述的系统,其中所述粘合剂是聚合物胶粘剂。

38. 根据权利要求29所述的系统,还包含能量源,其被布置成将能量施加于所述基材,其中所述能量足以使所述粘合剂交联。

39. 根据权利要求29所述的系统,其中所述第一装置包含具有一个或多个开口的喷嘴,所述开口被配置成使所述粘合剂形成尺寸为约20至30微米的液滴。

40. 根据权利要求29所述的系统,还包含用于用第二胶粘剂涂覆所述纤维的第三装置。

41. 根据权利要求40所述的系统,其中所述进料器包括上游端和下游端,其中所述第三装置被布置在所述第二装置和所述下游端之间,并且其中所述第一装置被布置在所述第二装置和所述上游端之间。

42. 根据权利要求29所述的系统,还包含与所述第二装置耦接的纤维化装置,其用于在流体介质中分离或隔离所述纳米颗粒。

43. 根据权利要求42所述的系统,其中所述纳米颗粒被布置在所述纤维化装置中的气体内。

44. 根据权利要求42所述的系统,其中所述纳米颗粒被布置在所述纤维化装置中的液体内。

45. 根据权利要求29所述的系统,还包含干燥器,其被布置在所述第二装置和所述下游端之间的进料器附近,用于加热所述纳米颗粒和所述纤维。

46. 一种纤维材料,所述纤维材料由权利要求1所述的方法形成。

47. 一种过滤介质,所述过滤介质由权利要求1所述的方法形成。

## 用于将纳米颗粒保留在纤维材料内的系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2022年4月8日提交的美国临时申请系列号63/329,155的权益,其完整公开内容通过引用并入本文中以用于所有目的。本申请还涉及共同转让、共同未决的美国临时专利申请系列号63/329,009、63/328,983、63/328,998、63/328,970、63/328,959、63/329,018、63/329,137、63/329,146、63/329,158、63/329,161和63/329,162,这些申请全部于2022年4月8日提交,其完整公开内容通过引用以其全文并入本文中以用于所有目的。

### 技术领域

[0003] 本说明书通常涉及用于制造纤维材料和含有纤维材料的产品的方法和系统,并且更具体地,涉及用于将纳米颗粒保留在纤维材料内的系统和方法。

### 背景技术

[0004] 由于纤维材料的纤维尺寸细,它们特别适用于在过滤装置中捕获污染物。过滤介质的纤维以微米为单位进行测量,并且通过纺粘、熔喷、静电纺丝或其他技术形成。当流体流过滤介质时,细纤维捕获并截留其中的污染物。

[0005] 掺入纤维材料的两种主要类型的过滤装置包括表面过滤器和深度过滤器。表面过滤器(例如膜或薄膜)作为污染物进入介质结构之前被捕获的屏障。这些表面过滤器通常具有亚微米孔径和窄孔径分布。表面过滤器往往具有相对高的颗粒捕获效率。然而,它们也具有相对高的压降和低的容尘量。高压降导致通过过滤器的空气流量减少。低容尘量显著降低了过滤器的寿命。因此,表面过滤器在空气过滤行业中的应用数量有限。

[0006] 深度过滤器通常用于空气过滤装置,具有中等至高效率、低压降和相对高的容尘量。传统的住宅和商业空气过滤器,例如HEPA过滤器,通常根据过滤器捕获约0.3至10微米颗粒的能力进行评级。该评级称为最低效率报告值或MERV,由美国采暖、制冷与空调工程师学会(ASHRAE)制定。MERV等级范围为1-16,值越高,表示捕获特定类型颗粒的效率越高。

[0007] 污染物的尺寸范围广泛。然而,小于1微米的污染物是对人体最有害的颗粒,并且相对难以过滤。例如,传统的机械空气过滤器通常报告纤维过滤材料的MERV等级为约8-10。因此,这些过滤介质通常不捕获亚微米颗粒,例如病毒和其他有害病原体。

[0008] 过滤行业集中于两种不同的捕获这些亚微米颗粒的方法:静电力和利用过滤介质中的纳米颗粒。通过使用摩擦电方法、电晕放电、水力充电、静电纤维纺丝或其他已知方法对纤维材料内的纤维进行静电充电而形成静电过滤器。静电过滤器在捕获亚微米颗粒方面最有效,在捕获1至3微米的颗粒方面相当有效,在捕获3至10微米的较大颗粒方面效果最差。静电纤维通常用于许多过滤应用,例如面罩和高效过滤器,以过滤亚微米污染物,例如病毒等。

[0009] 静电过滤器的一个缺点是静电荷随时间和过滤器的使用而衰减。因此,过滤器的效率降低相对较快,从而缩短其寿命。例如,初始MERV等级为13的静电过滤器在静电力衰减后可能失去至少2-3个MERV等级点。这损害了过滤器的完整性,并可能部分或完全抑制其捕

获亚微米颗粒的能力。

[0010] 另一种捕获亚微米污染物的方法是将纳米颗粒与纤维结合使用。过滤系统可以采用过滤介质,包括直径以微米计的相对大的纤维和相对较小的纳米颗粒。纳米颗粒通过减小介质内的整体纤维尺寸来增加介质内用于捕获颗粒的表面积。纳米颗粒也倾向于相互塌陷,增加过滤介质内的堆积密度。已显示,即使在微纤维材料上形成的层中仅有少量纳米尺寸的纤维,也能改善材料的过滤特性。

[0011] 将纳米颗粒掺入过滤介质的最常见方法是通过电纺丝将连续纳米纤维薄层施加在非制造基材上。纳米颗粒通常平行或垂直于本体过滤介质层的表面延伸,除了粗过滤介质提供的较大颗粒的过滤外,还提供小颗粒的高效过滤。例如,美国专利号6,743,273公开了过滤介质,其中连续纳米纤维层沉积在基材的表面上。美国专利号10,799,820还公开了空气过滤介质,其包含过滤介质表面上的连续纳米纤维层。

[0012] 虽然现有的掺入纳米颗粒的过滤介质已经提高了这些过滤器的相对效率,但这些过滤器在某些应用中的商业潜力受到限制,因为纳米颗粒通常分散在非织造材料的表面上。过滤器表面上相对较薄的纳米颗粒层仅提供有限的颗粒过滤,并且具有相对较低的容尘量。

[0013] 虽然已经进行了许多将纳米材料掺入过滤介质以提高整体过滤效率的尝试,但这些尝试仅限于所谓的“湿法成网(wetlaid)”方法。这些湿法成网方法涉及将短切纳米纤维掺入液体浆料中,以借助表面活性剂分离缠结的纳米纤维。例如,美国专利号10,252,201公开了由湿法成网方法形成的由短切纳米纤维和短切粗纤维混合物制成的过滤介质。类似地,美国专利申请号2021/0023813公开了生产复合结构的方法,该复合结构由连续纤维非织造基材和不连续纤维(例如碳纳米纤维)组成。该方法包括将连续纤维非织造基材拉过不连续纤维的浆料,其中纳米材料嵌入非织造基材中。

[0014] 虽然这些结构已显示出效率提高,但它们还存在其他问题,例如当介质处于正常使用条件下时,寿命和/或效率降低。此外,这些湿法成网方法尚未成功地将纳米颗粒均匀地掺入整个非织造材料中,这导致纳米颗粒在材料内结块,从而还降低其效率和整体容尘量。

[0015] 因此,需要用于生产含有纤维材料的产品(例如过滤器)的改进系统和方法。特别期望将纳米颗粒掺入并保留在整个纤维材料中,从而改进过滤器的性能特征。

## 发明内容

[0016] 以下呈现了所要求保护的主题的简要概述,以对所要求保护的主题的一些方面提供基本理解。本发明内容不是对所要求保护的主题的全面概述。它既不旨在确定所要求保护的主题的关键或重要要素,也不旨在描述所要求保护的主题的范围。其唯一目的是以简化形式呈现所要求保护的主题的一些概念,作为后面呈现的更详细描述的前言。

[0017] 提供了用于生产纤维材料和包含纤维材料的产品(例如过滤器)的系统、装置和方法。纤维材料可以包括基材,例如片材、层、膜、开孔膜、网、网状物或其他介质。基材包含纤维,并且包括掺入并保留在基材的至少一部分内的纳米颗粒。

[0018] 在一个方面,用于生产纤维材料的系统包含用于将纤维基材从上游端推进到下游端的进料器和用于将粘合剂分散到基材上以用粘合剂覆盖纤维的至少一部分的第一分散

装置。该系统还包括第二分散装置,其用于将纳米颗粒穿过基材的第一表面分散,以使得纳米颗粒被布置在基材的第一表面和第二表面之间。粘合剂促进纤维和纳米颗粒之间的粘合,从而将纳米颗粒保留在基材的内部结构中。此外,促进这种粘合提供了纳米颗粒在整个基材中的更均匀分布,从而改善材料的性能特征。例如,在过滤器应用中,纳米颗粒的更均匀分布提高过滤介质的效率,同时降低压力损失。

[0019] 粘合剂可以使用喷嘴、浸涂、超声波喷涂、浸涂、旋涂、凹版涂覆、轻触辊涂覆、丝网涂覆、粉末涂覆、静电、溅射涂覆或类似涂覆技术进行分散。在一个实施方案中,第一分散装置包含喷涂机,其被配置成将粘合剂“深入”分散到基材的内部结构中。如本文所用,术语“深度/深入/深处(in depth)”意指粘合剂超出基材的第一表面分散,以使得至少一些粘合剂被布置在基材或介质内部结构中第一表面和第二相对表面之间。这有助于纳米颗粒保留在基材内部的深处。

[0020] 在某些实施方案中,粘合剂和/或纳米颗粒分散遍及从第一表面到相对的第二表面的基本上整个介质。在其他实施方案中,粘合剂和/或纳米颗粒通过介质的一部分从第一表面分散到第一表面和第二表面之间的位置。在其他实施方案中,粘合剂和/或纳米颗粒以密度梯度从基材的第一表面到相对的第二表面布置。粘合剂和/或纳米颗粒的密度在第一表面或第二表面处可以更大。

[0021] 在某些实施方案中,产品是过滤介质和过滤器,例如空气过滤器、面罩、燃气轮机和压缩机进气过滤器和板式过滤器等。纳米颗粒增加了过滤介质内的总表面积,这提高了其过滤效率,并允许捕获亚微米污染物,而不显著损害其他因素,例如通过过滤器的压降(即空气流量)。此外,使用本文所述的系统和方法产生的过滤器能够承受严格的调节,这使过滤器在其整个使用寿命期间均能达到相同的过滤性能水平。

[0022] 分散到基材中的粘合剂的量可以通过调节喷涂机的喷嘴尺寸或控制粘合剂通过喷嘴的流速来控制。在一个实施方案中,喷嘴含有一个或多个开口,这些开口被配置成使粘合剂形成尺寸为约20至30微米的液滴。

[0023] 粘合剂可以包含各种常规材料,包括天然基材料,例如淀粉、糊精或瓜尔胶等,或合成树脂,例如EVA、PVA、PVOH、SBR、聚乙交酯及其组合。在某些实施方案中,使用溶剂基胶粘剂,其中在溶剂蒸发时发生粘合。粘合剂或粘合材料优选以相对较小的量存在,以将单个纳米颗粒粘合至整个基材的纤维。

[0024] 在一个优选的实施方案中,粘合剂或粘合材料包含糊精。在又一个实施方案中,粘合剂包含各种物质(例如水、2-己氧基乙醇、异丙醇胺、十二烷基苯磺酸钠、月桂胺氧化物和氢氧化铵)的组合物。在又一个实施方案中,粘合剂至少包含PVOH。粘合剂可以是溶液、乳液、悬浮液、热熔体、可固化的、纯的(neat)和/或组合。

[0025] 在一些实施方案中,该系统还包括能量源,用于使粘合剂交联。粘合剂可以例如包含在基材上涂覆胶粘剂之后发生交联的胶粘树脂。粘合性(耐水性/耐溶剂性)可以通过胶粘剂中的溶剂蒸发时的自交联或干燥过程中的热活化来促进。对于某些胶粘剂,能量源可以包括高能波长的电磁辐射源,包括但不限于RF、UV或电子束。

[0026] 在一些实施方案中,粘合剂或粘合材料可以包括表面活性剂,以降低粘合剂的表面或界面张力,从而增加其分散性和润湿性,并使粘合剂更容易渗透到基材的深处。与本文公开的胶粘剂一起使用的合适表面活性剂包括非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳

离子表面活性剂和两性表面活性剂,例如硬脂酸钠、4-(5-十二烷基)苯磺酸盐、十二烷基苯磺酸钠润湿剂、多库酯(二辛基磺化琥珀酸钠)、烷基醚磷酸盐、苯扎氯铵(BAC)和全氟辛烷磺酸盐(PFOS)等。

[0027] 在一些实施方案中,喷涂机位于纳米颗粒分散装置的上游,使得在沉积纳米颗粒之前将粘合剂喷涂到基材中。在其他实施方案中,喷涂机位于纳米颗粒分散装置的下游,使得在纳米颗粒沉积之后喷涂粘合剂。在其他实施方案中,系统可以包含两个喷涂机;一个位于纳米颗粒分散装置的上游,并且第二喷涂机位于下游,以在沉积纳米颗粒之后用第二粘合剂涂覆基材。

[0028] 在一些实施方案中,每个喷涂机具有多于一个喷嘴头。例如,喷嘴头可以串联布置,以获得更好的均匀性或增加纤维喷涂宽度。任选地,喷嘴头可以并列放置,即横跨基材的宽度,以确保粘合剂涂覆在基材的整个宽度上。

[0029] 在优选的实施方案中,负压源或真空源(未示出)被布置在基材下方,与喷涂机相对,以增加粘合剂的穿透深度和均匀性。负压源可以是将粘合剂抽吸穿过基材的任何合适的抽吸装置,例如抽吸泵等。

[0030] 该系统可以还包含位于喷嘴下游的加热和/或干燥装置,以促进纤维和纳米颗粒之间的粘合。

[0031] 在某些实施方案中,纤维材料(即纤维和/或纳米颗粒)可以带静电,以使得例如可以通过机械和静电过滤捕获污染物。纤维和纳米颗粒之间的粘合还可以通过对纳米颗粒、纤维或两者进行静电充电来增强。

[0032] 在某些实施方案中,该系统还包括纤维化装置,其耦接到第二分散装置,用于将纳米颗粒从流体介质内的纳米纤维组或束中分离和/或隔离,然后将纳米颗粒分散到基材上,以形成含有纤维和纳米颗粒的产品。如本文所用,术语“纤维化”意指将纳米颗粒簇、束或其他组转化(例如,打开、分离、隔离和/或个体化)成至少一个尺寸小于1微米的单个纳米颗粒。在某些实施方案中,纳米颗粒可以在任何合适的气态介质(例如空气、氦气、氮气、氧气和二氧化碳等)中分离或隔离,并通过气流、气溶胶、蒸发器、喷雾或其他合适的输送机制分散到产品、基材或纤维流中。在气态介质中分离和/或隔离单个纳米颗粒,然后将其分散到基材或气流中,使纳米颗粒更均匀地分布在整个产品中。

[0033] 在一个特定方面,纤维化装置包含气体源(例如压缩空气或其他合适的气体)和用于将纳米纤维组从分离器通过通道拉入装置的泵。压缩空气源提供动力流体,以使纳米纤维在整个纤维化装置中循环,并最终向外进入喷嘴。泵可以包括任何合适的泵,例如正排量泵(positive-displacement)、离心泵和轴流泵等。在一个实施方案中,泵包含喷射器,其被配置成生成足够的负压以将纳米纤维组从分离器中抽出并通过通道进入泵中。

[0034] 该系统可以还包括能量源,例如第二泵或第二喷射器等,该能量源耦接到第一喷射器并被配置成将纳米纤维从第一喷射器以足够的速度推向表面以破碎纳米纤维并将至少一些纳米纤维组转化成单个纳米颗粒。申请人已发现,以约500英尺/分钟(fpm)至约10,000fpm、优选约2,000fpm至约6,000fpm的速度将纳米纤维推进合适的表面足以将这些纳米纤维中的至少一些破碎成单个纳米颗粒。

[0035] 该表面可以是任何阻碍纳米纤维流过通道的表面,例如连接点处的通道内壁,或沿内壁方向的其他变化,例如曲面或垂直表面等。任选地,通道可以包括布置在通道内或在

流体路径中突出到通道中的壁或其他表面。在一个实施方案中,通道延伸到大致T形的接头,该接头包括从接头延伸的两个独立通道。第二喷射器被配置成以足以使至少一些纳米纤维分离的速度将纳米纤维推入T形接头的壁中。

[0036] 在某些实施方案中,纤维化装置还包含一个或多个反应器,用于分离已经从尚未完全破碎的纳米纤维组中隔离的单个纳米颗粒。反应器包含与通道耦接的外壳,并且具有内腔和负压源,该负压源被配置成将纳米纤维组从单个纳米颗粒中吸走。

[0037] 在实施方案中,反应器各自包含延伸通过内腔的棒或管以及位于内腔一端并基本上围绕管的一个或多个入口,在一些实施方案中,入口可以基本上延伸通过内腔的中心。入口与通道耦接,使得纳米纤维簇和单个纳米颗粒通过入口被吸入腔室。中心管在与入口相对的一端包含开口。开口与管内的内部通道耦接,并且具有与喷嘴或其他分散装置耦接的出口。这允许纳米颗粒通过入口进入反应器,然后进入管并进入分散装置。

[0038] 反应器可以还包含位于入口的相对端的一个或多个出口。尚未破碎的较大和较重的纳米纤维簇通过这些出口被吸出。因此,隔离和个体化的纳米颗粒被吸入喷嘴,并且纳米纤维簇通过出口被吸出。这些出口可以耦接至第一泵或第二泵,或耦接至纤维化装置内的另外的泵,这些泵被设计用于进一步破碎纳米纤维簇并将其重新循环回反应器。

[0039] 在另一个方面,用于生产纤维材料的方法包括提供具有第一表面和与第一表面相对的第二表面的纤维基材,并用粘合剂涂覆基材。纳米颗粒分散通过基材的第一表面,使得纳米颗粒至少在基材的第一表面和与第一表面相对的第二表面之间被保留。粘合剂促进纳米颗粒和纤维之间的粘合,确保它们在基材的整个内部结构中基本上均匀地分布。

[0040] 在实施方案中,将粘合剂喷涂到基材上,使得粘合剂穿透基材的第一表面至其内部结构。在某些实施方案中,将负压施加到基材与第一表面相对的第二表面,以增强粘合剂通过其中的穿透。

[0041] 在某些实施方案中,粘合剂和/或纳米颗粒分散遍及从第一表面到相对的第二表面的基本上整个介质。在其他实施方案中,粘合剂和/或纳米颗粒通过介质的一部分从第一表面分散到第一表面和第二表面之间的位置。在其他实施方案中,粘合剂和/或纳米颗粒以密度梯度从基材的第一表面到相对的第二表面布置。粘合剂和/或纳米颗粒的密度在第一表面或第二表面处可以更大。

[0042] 在某些实施方案中,控制喷洒到基材上的粘合剂的体积,以确保整个基材中存在最佳量的粘合剂以保留纳米纤维。在一个此类实施方案中,粘合剂通过喷嘴的一个或多个开口喷洒。开口可以具有配置成生成直径为约20至30微米的粘合剂的液滴的尺寸。

[0043] 粘合剂已分散到基材中之后可以发生交联。在一个实施方案中,粘合剂可以例如包含在基材上涂覆胶粘剂之后发生交联的胶粘树脂。粘合性(耐水性/耐溶剂性)可以通过胶粘剂中的溶剂蒸发时的自交联或干燥过程中的热活化来促进。

[0044] 粘合剂可以包含各种常规材料,包括天然基材料,例如淀粉、糊精或瓜尔胶等,或合成树脂,例如EVA、PVA、PVOH、SBR和聚乙交酯等。在某些实施方案中,使用溶剂基胶粘剂,其中在溶剂蒸发时发生粘合。表面活性剂可以在粘合剂分散到基材中之前或之后与粘合剂混合。

[0045] 纳米颗粒已分散到基材中之后,可以用第二胶粘剂涂覆基材。

[0046] 可以使用摩擦带电方法、电晕放电、静电纤维纺丝、水力充电、充电棒或其他已知

方法对基材、纳米颗粒或两者进行静电充电。纳米颗粒可以在分散到基材上之前在合适的流体介质(例如空气、氦气、氮气、氧气、二氧化碳和水蒸气等)中被隔离。

[0047] 在另一个方面,用于生产纤维材料的方法包括提供具有第一表面和与第一表面相对的第二表面的纤维基材,其中纤维包括粘合组合物。纳米颗粒分散穿过基材的第一表面,使得纳米颗粒至少在基材的第一表面和第二表面之间与粘合剂组合物粘合。

[0048] 在一个这样的实施方案中,基材包含生物组分纤维,其中组分中的一个包含至少部分包围内芯的外鞘。鞘可以包含与纳米颗粒粘合的材料。例如,鞘可以包含在加热和/或干燥时变粘和/或流动的材料。在加热/干燥步骤(如下所讨论)期间,将纤维的鞘部分加热至其熔点,直至其变粘和/或流动以将纳米颗粒粘合至基材。在优选的实施方案中,粘合和干燥同时进行。

[0049] 生物组分纤维的芯可以是与鞘同心的或者是非同心的。后一种实施方案增加生物组分纤维的整体蓬松度。当然,其他配置也是可能的。例如,芯可以包含除了圆形之外的形状,例如狗骨形、正方形、三角形或菱形等。任选地,纤维可以包含多个芯,或者它可以分成三个、四个或更多个象限。

[0050] 本文中对本说明书的各种实施方案所满足的期望目的的叙述并不旨在暗示或表示这些目的中的任何一个或全部作为基本特征(单独或共同地)存在于本说明书的最一般的实施方案或其任何更具体的实施方案中。

[0051] 附图简要说明

[0052] 图1是纳米颗粒分散在材料的一部分中的纤维材料的侧视图;

[0053] 图2是纳米颗粒分散遍及材料的纤维材料的侧视图;

[0054] 图3是纳米颗粒以梯度方式分散在材料内的纤维材料的侧视图;

[0055] 图4示出了双层过滤介质;

[0056] 图5A-5C示出了掺入纤维材料中的生物组分纤维;

[0057] 图6示出了褶皱的纤维过滤介质;

[0058] 图7示出了代表性空气过滤器;

[0059] 图8示出了具有第一支撑膜层和第二支撑膜层以及过滤介质的气体过滤器;

[0060] 图9A和9B示出了用作支撑膜层的开孔膜;

[0061] 图10A-10E示出了纳米颗粒掺入膜中的开孔膜的不同实施方案;

[0062] 图11示出了气体过滤器;

[0063] 图12示意性地示出了用于生产基材内的纤维材料的系统;

[0064] 图13示意性地示出了用于将纳米纤维簇转化成单个纳米颗粒的系统;

[0065] 图14A-14C分别是纳米纤维大簇、纳米纤维小簇和单个纳米颗粒的照片。

[0066] 图15示出了图13的系统的喷射器;

[0067] 图16示出了图13的系统的反应器;

[0068] 图17示出了用于将纳米纤维簇转化成单个纳米颗粒的系统的另一个实施方案;

[0069] 图18示出了用于生产双层纤维材料的系统;

[0070] 图19示出了纳米颗粒分散穿过材料深处的纤维材料;

[0071] 图20示出了具有分散穿过材料深处的纳米颗粒和覆盖纳米颗粒的稀松布层的纤维材料;

- [0072] 图21示出了具有分散在双层的内表面上的纳米颗粒的双层纤维材料；
- [0073] 图22示出了用于在流体流中生产纤维材料的系统的替代实施方案；
- [0074] 图23A是未使用粘合剂的纤维材料的照片；
- [0075] 图23B是具有粘合剂的纤维材料的照片；
- [0076] 图24A是具有以束或簇的形式分散遍及材料的纳米颗粒的纤维材料的照片；以及
- [0077] 图24B是纳米颗粒基本上均匀分散遍及材料的纤维材料的照片。

### 具体实施方式

[0078] 本说明书和附图示出了示例性实施方案,并且不应将其视为限制,权利要求限定了本说明书的范围,包括等同方案。在不背离本说明书和权利要求的范围的情况下,可以进行各种机械、组成、结构和操作改变,包括等同方案。在一些情况下,尚未详细显示或描述熟知的结构和技术,以免使描述模糊不清。两个或更多个图中的相同数字代表相同或相似的元件。此外,只要可行,参考一个实施方案详细描述的元素及其相关方面可以被包括在未具体显示或描述它们的其他实施方案中。例如,如果参考一个实施方案对元件进行详细描述,而没有参考第二实施方案对其进行描述,则该元件仍可以声称被包括在第二实施方案中。此外,本文中的描述仅用于说明目的,并不一定反映系统或所示部件的实际形状、大小或尺寸。

[0079] 需要注意的是,如本说明书和所附权利要书中所用,单数形式“一种(a)”、“一种(an)”和“该(the)”以及任何单词的单数用法包括复数指代物,除非清楚且明确地限于一个指代物。如本文所用,术语“包括”及其语法变体旨在是非限制性的,使得列表中项目的叙述并不排除可以替代或添加到所列项目中的其他类似项目。

[0080] 除非另有说明,否则任何定量值均是近似值,无论是否陈述“约”或“近似”等词。本文所述的材料、方法和实例仅是说明性的,并不旨在限制。

[0081] 提供了用于生产纤维材料和包含纤维材料的产品系统、装置和方法。纤维材料可以包括基材,例如片材、层、膜、开孔膜、网、网状物或其他介质。基材包含纤维,并且包括掺入并保留在基材的至少一部分内的纳米颗粒。如本文所用,术语“纳米颗粒”意指在至少一个轴或维度上的尺寸小于1微米的任何颗粒。例如,直径或宽度小于1微米而长度大于1微米的纤维是本文所用的纳米颗粒。

[0082] 在某些实施方案中,每个单独的纳米颗粒可以是小颗粒,其尺寸范围为约1至约1000纳米,优选为约1至约650纳米。在数量尺寸分布中,至少一半颗粒的粒度可以测量为100纳米或以下。大多数纳米颗粒通常仅由数百个原子组成。随着纳米颗粒的尺寸接近原子尺度,材料性能发生变化。这是由于表面积与体积比增加,导致材料的表面原子主导材料性能。由于纳米颗粒的尺寸非常小,与块状材料(例如粉末、板、片材或较大的纤维)相比,纳米颗粒的表面积与体积比非常大。该特征使得纳米颗粒具有非期望的光学、物理和化学性能,因为它们足够小以限制其电子并产生量子效应。

[0083] 在一些实施方案中,纳米颗粒包含具有至少一个小于1微米的尺寸(即,直径、宽度、高度等,取决于纤维的横截面形状)的纳米纤维。纳米纤维可以具有连续长度,或者纳米纤维可以具有离散长度,例如1至100,000微米,优选为约100至10,000微米。

[0084] 本文讨论的非织造基材可以包含相互交织、互锁或粘合在一起的单个纤维或线的

结构。非织造织物可以包括通过机械、热或化学方式缠结纤维或长丝(以及通过穿孔膜)而粘合在一起的片材或幅材结构。它们可以是基本上平坦的多孔片材,其直接由单独的纤维或熔融的塑料或塑料膜制成。合适的非织造材料的实例包括但不限于熔喷、纺粘或水刺、热粘合、粘合梳理、气流成网、湿法成网、共成型、针刺、缝合、液压缠结等的纤维、层或幅材。

[0085] 在某些实施方案中,基材可以包含针织和/或织造材料。针织材料可以包含任何适合期望的应用的针织图案。适用于过滤器应用的针织材料包括纬编、经编、针织网片、压缩针织网等。适用于过滤器应用的织造材料包括纺织过滤介质,例如单丝织物、复丝织物、尼龙网、聚酯网、聚丙烯网等。织造纺织品可以用于例如网状压滤机滤布、织造过滤垫和其他模切件、离心机过滤袋、液体过滤袋、除尘器滤袋、床式干燥机滤袋、旋转滚筒过滤器、过滤带、叶式过滤器和卷式介质等。

[0086] 在一些实施方案中,纤维材料可以包括包含混合或缠结的短切纤维和/或长丝的结构。如本文所用,短切纤维意指有限长度的纤维。如本文所用,长丝(filament)意指具有基本上连续长度的纤维。在一些实施方案中,基材可以包含短切粗纤维、微纤维和/或细纤维。如本文所用,“细纤维”意指直径小于1微米的纤维,“粗纤维”意指直径大于10微米的纤维,并且微纤维是直径小于10微米的合成纤维。

[0087] 在某些实施方案中,纳米颗粒“深入”分散在基材内。如本文所用,术语“深入”意指纳米颗粒越过基材的第一表面而分散,使得至少一些纳米颗粒被布置在基材或介质内部结构中的第一和第二相对表面之间。在某些实施方案中,纳米颗粒分散遍及从第一表面到相对的第二表面的基本上整个介质。在其他实施方案中,纳米颗粒分散在从第一表面到第一表面和第二表面之间的位置的一部分介质内。

[0088] 在一些实施方案中,纳米颗粒相对于支撑纤维在空间中呈三维分布,这可以增加纤维材料内的纤维表面积和微体积。三维分布还可以防止纤维材料特定部分的完全堵塞,这在过滤介质中特别有用,因为它允许流体(例如,空气和其他气体)穿过过滤器,从而降低过滤器上的总压降。

[0089] 在其他实施方案中,纳米颗粒跨基材的厚度以密度梯度布置,使得布置在一个表面附近的纳米颗粒的密度高于相对的表面,或者与基材的中间部分相比,布置在表面上的纳米颗粒的密度更高。所示的密度梯度可以是基本上线性的,它可以以一系列离散阶梯的形式减小,或者梯度可以是随机的(即,密度的减小通常不是线性的或阶梯式的)。这种密度梯度为某些应用(例如过滤器)提供了许多有利的特征(如下所述)。

[0090] 纳米颗粒可以包括任何合适的材料,例如玻璃、生物可溶性玻璃、陶瓷材料、丙烯酸、碳、金属(例如氧化铝)、聚合物(例如尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯等)、聚氯乙烯(PVC)、聚烯烃、聚缩醛、聚酯、纤维素醚、聚亚烷基硫醚、聚(亚芳基氧化物)、聚砜、改性聚砜聚合物和聚乙烯醇、聚酰胺、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯及其任何组合。

[0091] 在一些实施方案中,纳米颗粒可以制成双组分分切式饼状和海岛状。然后,将长丝拉伸至获得亚微米长丝。根据期望的长度(优选地为约100至约10000微米)切割连续长丝纳米纤维。

[0092] 在一些实施方案中,纳米颗粒是吸收剂和吸附剂。在一些实施方案中,纳米颗粒是活性碳纤维或活性炭粉末。在一些实施方案中,纳米颗粒是催化颗粒或催化纤维。在一些实

施方案中,可以通过将亚微米纤维非织造物进料至粉碎机或破碎机或修边机来获得纳米颗粒,其中粘合的非织造物进入,并得到短切纤维。例如,可以将低重量生物组分熔喷或纳米熔喷织物进料至粉碎机,并可以获得亚微米纳米颗粒。

[0093] 在一些实施方案中,可以混合不同的纳米颗粒。例如,可以混合纳米纤维和纳米珠。还可以混合具有不同熔点的两种不同的纳米纤维,使得较低熔点的纳米颗粒可以充当较高熔点纳米纤维的粘合剂。还可以混合具有不同直径和不同长度的纳米颗粒。

[0094] 在一些实施方案中,纳米颗粒选自环境可持续的原材料。纳米颗粒可以包括生物可溶性玻璃纳米纤维、可生物降解的纳米颗粒、可堆肥的纳米颗粒或可回收的组合物。

[0095] 可以将不同类型的纳米颗粒组合。一些纳米颗粒可以是功能性纳米颗粒。例如,功能性纳米颗粒可以包括沉积在纤维材料中的纤维上和/或附接至纤维材料中的纤维的活性炭和/或抗菌材料。这可以提高纤维的气体吸收效率和杀死细菌的有效性。此外,沉积有玻璃和碳纳米颗粒的微纤维非织造物的纤维产品将作为过滤介质提供过滤和除臭功能。

[0096] 在一些实施方案中,纳米颗粒通过机械缠结与纤维粘合。这种机械粘合可以用胶粘剂或粘合剂补充,如下文更详细地讨论。在某些实施方案中,纳米颗粒不卷曲(即,它们不包括与处于松弛状态的纳米颗粒相关的明显波浪形、弯曲、卷曲、盘绕锯齿或类似形状)。在其他实施方案中,纳米颗粒可以具有离散长度的卷曲体结构。例如,当这些具有离散长度的卷曲纳米纤维附接至纤维时,它们相互缠结,并且还牢固地附接至纤维、附接至纤维上和附接至纤维周围,从而形成改性纤维。在其他实施方案中,纳米纤维与微米纤维的附接是通过纤维和纳米颗粒之间的静电荷吸引和/或范德华力吸引来实现的。

[0097] 还提供了过滤介质和过滤器,例如空气过滤器、面罩、燃气轮机和压缩机进气过滤器和板式过滤器等,其包括深入分散在过滤介质内的纳米颗粒。在一些实施方案中,过滤器包括粘合至过滤介质上的一个或多个支撑层。支撑层和/或过滤介质可以包括深入分散在层内的纳米颗粒。在一些实施方案中,提供了聚合物层、膜层或膜,其包括一个或多个孔,用于气体或液体从其中流过,纳米颗粒深入布置在聚合物层内。在其他实施方案中,该纤维材料包含柔性表面层,用于手指绷带垫或面罩等。

[0098] 本文提供了用于产生纤维材料和含有纤维材料的产品(例如,气体过滤器)的系统、装置和方法。还提供了系统和方法,其用于将单个纳米颗粒隔离在气态介质(例如空气、氦气、氮气、氧气、二氧化碳等)(而不是液体)中,并且能够通过气流、气溶胶、蒸发器、喷雾或其他合适的输送机制分散到另一种产品、膜、层或基材中。

[0099] 虽然以下描述主要针对纤维材料和过滤介质,但应该理解,本文公开的装置和方法可以容易地适用于各种其他应用。例如,本文公开的纤维材料可以用于家用清洁产品、屋顶和地板产品、汽车内饰和车顶内衬、可重复使用的袋子、墙面覆盖物、过滤装置、绝缘材料等。此外,在本文所述的方法中隔离和生成的单个纳米颗粒可以用于各种涂层、复合材料和/或添加剂,例如,聚合物、食品包装、阻燃剂、燃料电池、电池组、电容器、纳米陶瓷、灯、材料制造、生产方法、复合材料的增强体、水泥和其他材料、医学诊断应用、医学治疗装置或疗法、组织工程(例如用于骨骼或组织修复的支架)、饮用水、工业过程流体、食品和饮料产品、药物和生物制剂、组织成像、医学治疗递送、环境应用(例如可生物降解化合物)等。

[0100] 图1示出了包括多个纤维12和纳米颗粒14的纤维材料或基材10。基材10具有第一表面16和与第一表面16相对的第二表面18,并且在第一表面和第二表面16、18之间限定了

宽度或厚度。纳米颗粒14已通过第一表面16沉积到基材中。如所示,纳米颗粒14通过第一表面16穿透到基材10的第一表面和第二表面16、18之间的“深处”。在一些实施方案中,纳米颗粒14从第一表面穿透到第一表面和第二表面16、18之间的宽度或厚度的至少25%,或更优选地穿透到厚度的至少约50%。在其他实施方案中,纳米颗粒14基本上穿过遍及从第一表面16到第二表面18的基材10。

[0101] 纳米颗粒14优选地包括在分散到基材10之前已破碎、分离和彼此隔离的单个纳米颗粒(如图24B所示)。因此,纳米颗粒14不以层的形式存在于纤维产品中,并且没有明显的纳米纤维束或捆(如图24A所示)。这使得纳米颗粒在整个基材中更加分散,这在一些应用中(例如气体过滤器)提供了更有效的过滤能力以过滤掉污染物。此外,这使得纤维材料中的纳米颗粒在材料内具有更大的面密度(以克/平方米(gsm)计)或“添加量”。本文使用的术语“添加量”意指材料、纤维或颗粒在材料的薄层、片材或膜中的面密度(gsm)。

[0102] 在某些实施方案中,纳米颗粒可以包含约0.1克/m<sup>2</sup>至约20克/m<sup>2</sup>,优选至少约2.0克/m<sup>2</sup>的添加量。具体的添加量或面密度可能取决于应用。例如,申请人已发现,更高的面密度或添加量将提高纤维材料过滤污染物的效率。因此,纳米颗粒的具体添加量可能取决于过滤介质的期望效率。

[0103] 图2示出了包括多个纤维12和纳米颗粒14的纤维材料或基材20。如所示出的,纳米颗粒14穿透遍及从第一表面16到第二表面18的基材20的整个宽度。在某些实施方案中,纳米颗粒14基本上分散遍及基材的纤维12,如图2所示。在某些实施方案中,位于第一表面16处的纳米颗粒的密度与分散在表面16、18之间的基材20的中心部分内的纳米颗粒的密度的差异小于50%。在一些实施方案中,该差异小于25%,优选小于10%。在某些实施方案中,分散在基材20的中心部分内的单个纳米颗粒的量或数量是分散在第一表面16处或附近的单个纳米颗粒的量的至少约50%,优选至少约75%,并且更优选至少约90%。

[0104] 在其他实施方案中,纳米颗粒14从第一表面16到第二表面18以密度梯度布置。例如,图3示出了基材30,其中纳米颗粒14形成密度梯度,其中布置在第一表面16附近的纳米颗粒14的密度高于布置在第二表面18附近的纳米颗粒14的密度。在某些实施方案中,位于第一表面16处的纳米颗粒的密度与分散在第二表面18处的纳米颗粒的密度的差异大于约75%。在一些实施方案中,该差异大于50%。在一些实施方案中,该差异大于25%。在某些实施方案中,分散在第二表面18处或附近的单个纳米颗粒的量或数量小于分散在第一表面16处或附近的单个纳米颗粒的量的约50%,优选小于约25%,并且更优选小于约10%。

[0105] 图3中所示的密度梯度从第一表面16到第二表面18可以是基本上线性的。可选地,纳米颗粒14的密度可以从第一表面16到第二表面18以一系列离散阶梯的形式减小,或者梯度可以是随机的(即,密度的减小通常不是线性的或阶梯式的)。

[0106] 在其他实施方案中,纳米颗粒可以从第一表面和第二表面16、18添加到基材中。在这些实施方案中,第一表面和第二表面16、18处的面密度或“添加量”可以彼此基本上相等,或者它们可以根据应用而不同。在这些实施方案中,存在于基材中间的面密度或“添加量”低于表面16、18处的面密度或“添加量”。例如,基材中间的面密度可以是表面16、18处的面密度的约75%,或者可以是约50%、40%或25%。

[0107] 可以例如使用成像技术测量纳米颗粒跨表面材料的厚度的分布。使用电子显微镜或其他技术在产品厚度中间处的产品水平截面拍摄纤维产品的放大视图,其可以与在产品

的上表面或下表面拍摄的图像进行比较,或者可以比较所有三个图像,以确定沉积的纳米颗粒量的变化程度。可以采用计算机图像分析处理。例如,在图3中,可以在A-A线处截取截面,并且可以在B-B处截取截面。可以通过电子显微镜、扫描电子显微镜和其他显微镜获取每个截面的俯视图。例如,可以将截面A-A处获取的截面的俯视图与在截面B-B处获取的俯视图进行比较。可以评估和比较相同二维尺寸的样品中的微纤维数量、纳米颗粒数量或两者。此外,可以在三维样品上使用成像技术。这些技术可以用于评估纤维的取向和其他特性。这些技术可以用于确定纳米颗粒已经沉积到基材的深处,已经基本上沉积在基材的大部分中,基本上在基材的整个深度中,或在基材的某部分的深处。

[0108] 所设想的基材的纤维可以通过任何方法生产,包括但不限于气流成网法、喷丝头、凝胶纺丝、熔融纺丝、湿法纺丝、干法纺丝、海岛型短纤维或纺粘、分段式饼状短纤维或纺粘等。此类方法已描述于美国专利号4,406,950、6,338,814、6,616,435、6,861,142、7,252,493、7,300,272、7,309,430、7,422,071、7,431,869、7,504,348、7,774,077、9,522,357、9,993,761以及美国专利公开号2009/266,759,其完整公开内容在此通过引用并入本文以用于所有目的。

[0109] 所设想的纤维的横截面可以具有多种形状,包括但不限于圆形、芸豆形、狗骨形、三叶形、杠铃形、领结形、星形和Y形等。这些形状和/或其他常规形状可以与实施方案一起使用以获得期望的性能特征。基材中的纤维通过热粘合、化学粘合、相互缠结、使用粘合剂(例如胶粘剂)等保持彼此连接。

[0110] 纤维可以是人造纤维或天然纤维。适合用于纤维的材料包括但不限于聚丙烯、聚酯(PET)、PEN聚酯、PCT聚酯、聚丙烯、PBT聚酯、共聚酰胺、聚乙烯、高密度聚乙烯(“HDPE”)、LLDPE、交联聚乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚富马腈、聚苯乙烯、苯乙烯马来酸酐、聚甲基戊烯、环烯烃共聚物或氟化聚合物、聚四氟乙烯、全氟乙烯和六氟丙烯或与PVDF的共聚物(如P(VDF-TrFE))或三元共聚物(如P(VDF-TrFE-CFE))、丙烯、聚酰亚胺、聚醚酮、纤维素酯、尼龙和聚酰胺、聚甲基丙烯酸、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚甲醛、聚磺酸酯、丙烯酸、苯乙烯化丙烯酸、预氧化丙烯酸、氟化丙烯酸、乙酸乙烯酯、乙烯基丙烯酸、乙烯乙酸乙烯酯、苯乙烯-丁二烯、烯/氯乙烯、乙酸乙烯酯共聚物、乳胶、聚酯共聚物、羧化苯乙烯丙烯酸或乙酸乙烯酯、环氧树脂、丙烯酸多元聚合物、酚醛树脂、聚氨酯、纤维素、苯乙烯或其任何组合。设想了其他常规纤维材料。

[0111] 纤维可以包括不同尺寸的纤维,纤维的直径通常为约1至1000微米,长度为约半英寸至三英寸。纤维可以被配置为梯度密度介质,其中孔径从过滤器的上表面(上游)到下表面(下游)减小,以提高捕获效率和容尘量。这种配置还允许将不同数量的纳米颗粒分散到不同深度的过滤介质中。例如,过滤介质的上游侧可以具有最大的纤维尺寸,以允许更多的空隙空间和更大密度的纳米颗粒,而过滤介质的下游侧具有较小尺寸的纤维,以提供较低密度的纳米颗粒。或者,可以反转该结构以在过滤介质的下游部分提供更高密度的纳米颗粒。

[0112] 介质中的纤维可以通过热粘合、化学粘合或相互缠结来保持与其他纤维的连接。可以使用双组分纤维,特别是在机械过滤中,并且这些纤维是通过从同一喷丝头挤出两种聚合物而形成的,两种聚合物均被包含在同一长丝中。适用于双组分纤维的材料包括但不限于聚丙烯(PP)/聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/聚丙烯(PP)等。

[0113] 在一些实施方案中,基材可以包含“高蓬松度”非织造材料,该非织造材料包含纺粘或热风粘合的梳理非织造纤维。如本文所用,术语“高蓬松度”是指空隙空间的体积大于总固体的体积。在热风粘合的梳理非织造纤维中,基材的蓬松度可以通过本领域技术人员已知的各种方式控制。例如,可以通过在粘合过程中向介质施加更小的压缩力来增加蓬松度。在另一个实例中,高蓬松度非织造材料可以用具有较大厚度(例如厚度大于3旦尼尔,例如5旦尼尔或更大、6旦尼尔或更大)的纤维进行生产(以下更详细地讨论)。在其他实施方案中,可以通过使用非同心的生物组分纤维来增加蓬松度,如图5C所示,并在下文更详细地讨论。

[0114] 在某些实施方案中,纤维可以包括硅基涂层,以提高过滤介质捕获污染物(特别是E2和E3颗粒组范围内的污染物)的效率。硅基涂层可以包括反应性硅粗乳液。硅乳液可以包括,例如,二甲基硅乳液、氨基型硅乳液、有机官能硅乳液、树脂型硅乳液、成膜硅乳液等。在一个实施方案中,反应性硅粗乳液包含氨基官能的聚二甲基硅氧烷和/或聚乙二醇单十三烷基醚。合适的硅涂层描述于2022年9月14日提交的共同转让的美国临时专利申请系列号63/406,686中,其完整公开内容通过引用并入本文。

[0115] 过滤介质可以包含电荷添加剂,以改变纤维的摩擦电荷并增加过滤器中摩擦电荷的稳定性和/或持续时间。这在不损害过滤器的其他重要特性(例如寿命、容尘量和通过过滤器的压降或空气流量)的情况下,提高了过滤器的整体过滤效率。适用于摩擦充电的电荷添加剂描述于2022年9月28日提交的共同转让的临时专利申请系列号63/410,731中,其全部公开内容在此通过引用并入本文以用于所有目的。

[0116] 纤维可以具有适合应用的厚度。在一些实施方案中,纤维的至少一个尺寸为约1至约10,000微米或约1至约1,000微米或约10至100微米。纤维的厚度还可以以旦尼尔进行测量,旦尼尔是纤维线性质量密度的测量单位。在一些实施方案中,纤维的线密度可以为约1旦尼尔至约10旦尼尔。纳米颗粒是至少一个尺寸为约1至约1,000纳米或约1至约100纳米的纤维。上述纤维和纳米颗粒的尺寸可以是直径或宽度,取决于纤维或纳米颗粒的形状。

[0117] 对于气体过滤器,例如褶皱或无褶皱空气过滤器,纤维的线密度可以为约1旦尼尔至约10旦尼尔。过滤介质可以包含具有相同或不同线密度的纤维。

[0118] 空气过滤器中的纤维的线密度通常为约3旦尼尔或更小,以确保纤维足够小以捕获穿过过滤器的污染物。申请人已出乎意料地发现,通过使用分散在过滤介质中的纳米颗粒,纤维可以具有更大的线密度,例如,大于3旦尼尔。这是因为纳米颗粒提供了显著的过滤能力。在一些情况下,纤维的线密度可以大于3旦尼尔、5旦尼尔或更大、6旦尼尔或更大或大到7-10旦尼尔。

[0119] 申请人还发现,在一些应用中,线密度大于传统过滤器中使用的线密度(例如,大于约3旦尼尔)的纤维在过滤介质内提供更多的开放空间或孔隙,这允许更大密度的纳米颗粒分散在其中。虽然这可能与本领域技术人员的直觉相反,但申请人发现,将具有更大线密度的纤维掺入纳米颗粒实际上提高了过滤器的整体效率。

[0120] 在某些实施方案中,过滤介质可以包括至少两种不同的纤维厚度或线密度,以在同一过滤介质内提供至少两个不同的过滤层。例如,在一些情况下,过滤介质的一部分将包括线密度大于3旦尼尔的纤维,例如,5旦尼尔或更大或6旦尼尔或更大。过滤介质的另一部分将包含具有3旦尼尔或更小的更标准的线密度的纤维。这种双层过滤介质创建第一过滤

部分和第二过滤部分,该第一过滤部分主要使用在较大厚度的纤维内具有高密度的纳米颗粒来过滤污染物;该第二过滤部分主要使用具有较低线密度的纤维来过滤污染物,但这两个部分都可以包括分散遍及纤维的纳米颗粒。在某些实施方案中,过滤介质可以包括三个或更多个单独的部分或层,每个部分内具有不同的旦尼尔纤维范围。

[0121] 图4示出了双层过滤介质,其包括具有第一表面42和与第一表面相对的第二表面44的第一基材40;以及具有第一表面52和与第一表面相对的第二表面54的第二基材50。基材40的第二表面44以本领域技术人员已知的任何方式粘合至第一基材的第二表面54。第一基材40含有线密度相对较小的纤维46,例如,大约3旦尼尔或更小。第二基材50含有线密度相对较大的纤维56,例如,大约3旦尼尔或更大,例如5旦尼尔、6旦尼尔或更大。第二基材50还包括分散遍及纤维56中并与纤维56粘合和/或由第二基材50保留的单个纳米颗粒58。第一基材40也可以包括纳米颗粒,或也可以不包括纳米颗粒。

[0122] 第一基材40被配置成主要用纤维46过滤污染物,但如前所述,第一基材40也可以包括纳米颗粒。第二基材50被配置成使用纤维56和纳米颗粒58过滤污染物。

[0123] 在一些实施方案中,基材可以包含添加剂,例如抗菌和/或抗病毒组合物,例如银,锌,铜,有机硅,三丁基锡,含有氯、溴或氟化合物的有机化合物。

[0124] 纤维可以包括生物组分纤维,其包括彼此粘合的两种或更多种不同纤维。纤维可以包括相同的材料或不同的材料。

[0125] 图5A-5C示出了可以与本文公开的纤维材料一起使用的生物组分纤维的不同实例。图5A示出了具有芯纤维62和周围鞘纤维64的纤维60。在该实施方案中,芯62与鞘基本上同心。图5B示出了具有彼此并排布置的第一和第二纤维72、74的生物组分纤维70。图5C示出了具有芯纤维82和鞘纤维84的生物组分纤维80。在该实施方案中,芯82相对于鞘84的纵轴是非同心的,这增加了生物组分纤维的整体蓬松度。当然,其他配置也是可能的。例如,芯可以包含除了圆形之外的形状,例如狗骨形、正方形、三角形、菱形等。或者,纤维可以包含多个芯,或者它可以分成三个、四个或更多个象限。

[0126] 在某些实施方案中,纤维材料(即纤维和/或纳米颗粒)可以带静电,使得例如可以通过机械和静电过滤捕获污染物。纤维和纳米颗粒之间的粘合还可以通过对纳米颗粒、纤维或两者进行静电充电来增强。例如,在某些实施方案中,纤维带静电,使得机械过滤可以通过纳米颗粒实现,而静电过滤可以通过驻极体基材实现。静电或驻极体基材可以通过梳理和针刺制成的高蓬松度摩擦电过滤介质。在其中一个实施方案中,优选地纳米颗粒在针刺之前沉积到基材中,然后将静电纤维和纳米颗粒针刺在一起。

[0127] 可以使用摩擦带电方法、电晕放电、静电纤维纺丝、水力充电、充电棒或其他已知方法对基材、纳米颗粒或两者进行静电充电。电晕充电适用于对单聚合物纤维或纤维混合物或织物进行充电。摩擦充电可以适用于对具有不同电负性的纤维进行充电。静电纤维纺丝将聚合物的充电和纤维的纺丝组合为一步工艺。适用于摩擦电充电的充电添加剂描述于2022年9月28日提交的共同转让的临时专利申请序列号63/410,731中,其全部公开内容在此通过引用并入本文以用于所有目的。

[0128] 可以选择相对于纤维具有不同摩擦电性能的纳米颗粒,以利用摩擦电效应增强颗粒去除。通过这种方法,生成的纳米颗粒在电场中形成,并且不易受到可以缓和摩擦电效应的化学物质的污染。还可以使用具有与粗纤维不同的吸附性能或表面电荷特性的纳米颗

粒,例如用于油或水过滤。这种差异可以用于增强或创建过滤介质内的局部电场梯度,以增强颗粒去除。纳米颗粒和粗纤维可以具有不同的润湿特性。

[0129] 纤维材料可以包括粘合剂或粘合材料,例如胶粘剂或粘合物,以促进纤维之间的粘合和/或纳米颗粒在基材中的保留,使得纳米颗粒可以粘附至纤维上,或者以其他方式被纤维保留在基材内以形成稳定的基体。粘合剂或粘合材料优选以相对较小的量存在,以将单个纳米颗粒粘合至整个基材的纤维。

[0130] 粘合剂可以包含各种常规材料,包括天然基材料,例如淀粉、糊精、瓜尔胶等,或合成树脂,例如EVA、PVA、PVOH、SBR、聚乙交酯等。在某些实施方案中,使用溶剂基胶粘剂,其中在溶剂蒸发时发生粘合。

[0131] 在一个优选的实施方案中,粘合剂或粘合材料包含糊精。在又一个实施方案中,粘合剂包含各种物质(例如水、2-己氧基乙醇、异丙醇胺、十二烷基苯磺酸钠、月桂胺氧化物和氢氧化铵)的组合物。在又一个实施方案中,粘合剂至少包含PVOH。粘合剂可以是溶液、乳液、悬浮液、热熔体、可固化、纯的和/或组合。

[0132] 在一些实施方案中,使用胶粘树脂,并且胶粘树脂可以在将胶粘剂涂覆到基材上之后进行交联。粘合性(耐水性/耐溶剂性)可以通过胶粘剂中的溶剂蒸发时的自交联或干燥过程中的热活化来促进。对于某些胶粘剂,交联可以通过高能波长的电磁辐射(包括但不限于RF、UV或电子束)实现。可以通过调节喷涂机140的喷嘴尺寸或控制胶粘组合物的流速来控制胶粘剂的量。可以使用喷嘴、浸涂或其他方法施加粘合剂。

[0133] 在一些实施方案中,粘合剂或粘合材料可以包括表面活性剂,以降低粘合剂的表面或界面张力,从而增加其分散性和润湿性,并使粘合剂更容易穿透到一定深度的基材中。与本文公开的胶粘剂一起使用的合适表面活性剂包括非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性表面活性剂,例如硬脂酸钠、4-(5-十二烷基)苯磺酸盐、十二烷基苯磺酸钠润湿剂、多库酯(二辛基磺化琥珀酸钠)、烷基醚磷酸盐、苯扎氯铵(BAC)和全氟辛烷磺酸盐(PFOS)等。

[0134] 在一些实施方案中,基材包括其自身的粘合剂组合物。在这些实施方案中,粘合剂或粘合材料可以或不可以添加到基材中。在一个这样的实施方案中,基材包含生物组分纤维,其中组分中的一个包含至少部分围绕内芯的外鞘(见图5A和5C)。

[0135] 鞘可以包含与纳米颗粒粘合的材料。例如,鞘可以包含在加热和/或干燥时变粘和/或流动的材料。在加热/干燥步骤(如下所讨论)期间,将纤维的鞘部分加热至其熔点,直至其变粘和/或流动以将纳米颗粒粘合至基材。在优选的实施方案中,粘合和干燥同时进行。

[0136] 图23A是未使用粘合剂材料的其中沉积有纳米颗粒的纤维产品的放大图像。图23B是其中使用糊精和水的粘合剂材料将纳米颗粒粘附至纤维的纤维产品的放大图像。如所示出的,在使用粘合剂的情况下,纳米颗粒更均匀地粘附至纤维。

[0137] 在图23A和23B的实例中,使用具有双组分微纤维的基材,双组分微纤维的内部部分为聚酯,并且外部部分为高密度聚乙烯(“HDPE”)。图23A显示了具有双组分微纤维基材的微纤维纤维产品,其中仅在基材的表面上沉积了一层生物可溶性玻璃纳米纤维,并依靠静电力来保留纳米纤维。图23A中可以看到纳米纤维的结块,且纳米纤维的保留率很差。基材可以使用熔喷、纺粘或本文所述的其他方法产生。

[0138] 在图23B的实例中,使用粘合剂材料。用糊精和水的混合物喷涂基材,并将纳米颗粒施加到基材上,其中纳米纤维的均匀性更高且保留率更大。在其他实例中,可以使用本文公开的任何粘合剂材料。此外,生物可溶性玻璃的纳米颗粒已沉积到基材的深处。在该实例中,双组分微纤维基材本身具有4至10的MERV等级,这可以使用本文所述的任何方法来实现。在一个实例中,由于将纳米颗粒沉积到基材深处并带有静电荷,最初MERV为8的微纤维基材已用于产生MERV为13的纤维产品。在另一个实例中,最初MERV为6的微纤维基材已用于产生MERV为15的纤维产品。基材提供在辊上,并且在辊对辊连续工艺中,如本文所述的任何工艺和方法,纤维产品可以商业规模生产。在实例中,辊对辊工艺以每分钟30英尺的速度运行。

[0139] 在某些实施方案中,本文讨论的纤维材料可以作为捕获或吸收污染物的过滤装置的一部分,例如液体过滤器、用于家庭和商业空气过滤的气体过滤器、手术口罩或其他面罩等。过滤装置可以是机械过滤器、吸收过滤器、隔离过滤器、离子交换过滤器、反穿透过滤器、表面过滤器、深度过滤器等,并且可以设计用于从空气、水或其他物质中去除许多不同类型的污染物。

[0140] 在一个这样的实施方案中,将纤维材料掺入从空气中去除颗粒和污染物的空气过滤器中,例如HEPA过滤器(即,褶皱式机械空气过滤器)、UV滤光器、静电过滤器、可清洗过滤器、介质过滤器、玻璃纤维过滤器、褶皱式或无褶皱式空气过滤器、活性炭过滤器、袋式过滤器、V-Bank紧凑型过滤器、过滤片、扁平单元过滤器和过滤筒等。纤维材料可以包含空气过滤器的过滤介质,并且可以由支撑层、稀松布层支撑,或可以被包括在其他层或材料中。申请人已发现,如本文所讨论,将纳米颗粒深度掺入到纤维材料中明显提高空气过滤器的效率,而不损害其他因素,例如通过过滤器的压降(即空气流量)。此外,这些材料增加整体容尘量,从而延长过滤器的寿命,特别是与仅或主要依靠静电效应来提高效率的过滤器相比。

[0141] 传统的家用和商业空气过滤器,例如HEPA过滤器,通常根据过滤器捕获约0.3至10微米颗粒的能力进行评级。该评级称为最低效率报告值或MERV,由美国采暖、制冷与空调工程师学会(ASHRAE)制定。MERV等级范围为1-16,值越高,表示捕获特定类型颗粒的效率越高。传统的机械空气过滤器通常报告纤维过滤材料的MERV等级为约8。

[0142] 空气过滤器通常基于其初始效率(即使用前的空气过滤器效率)及其随时间和使用而变化的效率进行评级。后者的效率通常通过调节步骤进行测试,称为ASHRAE标准52.2附录J。

[0143] 本文提供的空气过滤器的初始MERV等级大于约10且压降小于约0.5英寸水柱。在一些情况下,初始MERV等级为约11且压降等于或小于约0.17英寸水柱,或初始MERV等级为约13且压降等于或小于约0.36英寸水柱,或初始MERV等级为约14且压降等于或小于约0.5英寸水柱。

[0144] 本文提供的气体过滤器在根据ASHRAE标准52.2附录J进行调节后的MERV等级为10或更高。在一些实施方案中,在根据ASHRAE标准52.2、ISO标准16890或行业中任何其他可接受的标准进行调节后,MERV等级为13或更高。

[0145] 本文讨论的纤维过滤介质的MERV等级将基于许多因素而变化,包括过滤介质中使用的纤维的类型和尺寸、过滤介质内单个纳米颗粒的密度、过滤介质的宽度、褶皱的数量和尺寸(如果有)等。可以针对纤维产品的片材以及形成为褶皱过滤介质的纤维产品测量MERV

等级,并且每种产品的压降可以不同。同样,跨过滤介质的压降还将取决于许多因素,包括上述那些。

[0146] 影响MERV等级和压降的一个因素是基材内纳米颗粒的密度或添加量相对于基材内纤维的密度。申请人已发现,基材密度与纳米颗粒密度之间的比率越低,过滤器的MERV等级越高且压降也越高。在某些实施方案中,本文所述的过滤介质的纳米颗粒面密度为约0.1克/m<sup>2</sup>至约20克/m<sup>2</sup>,优选至少约2克/m<sup>2</sup>。

[0147] 在一些情况下,纳米颗粒的密度还将取决于实际过滤介质的密度(即粗纤维的密度)。如以下参考下表2更详细地讨论,约67的密度比(基材gsm除以添加纳米颗粒gsm)导致压降为约0.14英寸水柱且初始MERV等级为10。约33.4的密度比使MERV等级提高到10,但仅导致压降提高到约0.17。约22.3的密度比使初始MERV等级提高到约12,压降为约0.24英寸水柱。

[0148] 因此,过滤器的效率或MERV等级可以随着纳米颗粒添加量的增加而增加。特别地,申请人已发现,例如,添加量为至少2g/m<sup>2</sup>时,可以实现MERV等级为约10的过滤器。4或6g/m<sup>2</sup>的添加量分别提供了MERV等级为约12和13的过滤器。10g/m<sup>2</sup>或更高的添加量产生MERV等级为15或更高的过滤器。

[0149] 申请人还已发现,包括具有更大厚度或线密度的纤维导致更大的孔径,因此导致更大的孔体积,从而实现基材内的纳米颗粒具有更高的密度。这导致更高的MERV等级和压降(如以下参考表2所讨论)。例如,申请人已经能够用5旦尼尔生物组分纤维产生MERV等级为14且压降为0.5英寸水柱的空气过滤器。类似地,申请人能够用5旦尼尔生物组分纤维产生MERV等级为13且压降仅为约0.29英寸水柱的过滤器。

[0150] 图6中显示了褶皱过滤介质90的实例。根据应用,过滤器90可以包括约0至10个褶皱/英寸。过滤介质可以安装在纸板或金属框架中,并用作易于更换的过滤产品(图7)。如所示,用本文所述的纤维材料产生气体过滤器94。如所示,过滤器94包含褶皱纤维过滤介质96和为过滤介质96提供刚性和结构的支撑层98。

[0151] 图11示出了用本文所述的纤维材料产生的气体过滤器109。气体过滤器109包括纤维基材,其具有纤维以及分散在基材深处的纳米颗粒。基材随后被卷成圆柱体、圆锥体或其他合适形状,并可以用于诸如燃气轮机和压缩机进气过滤器、板式过滤器等的应用。

[0152] 可以使用本文公开的纤维材料开发的其他类型的过滤器包括锥形滤筒、方形端盖滤筒、袋式过滤器、V-Bank紧凑型过滤器、板式过滤器、扁平单元过滤器、褶皱或无褶皱袋式滤筒等。

[0153] 本文公开的纤维产品可以用于医用口罩或其他医疗应用,例如呼吸器中的滤筒。医用口罩旨在保护医护人员和/或患者免受微生物和其他物质的侵害。例如,医用口罩可以阻挡细菌(例如,其尺寸可以为约3微米)以及病毒(例如,其尺寸可以为约0.1微米)。口罩使用多层纤维材料制成,并具有耳圈、系带或其他结构,用于将口罩贴附到人脸。可以将金属丝掺入口罩的至少上部,使得至少该部分与人脸贴合。口罩可以包括刚性聚合物结构,用于将多层纤维材料固定在人脸上。在一个实例中,口罩具有三层。外层和内层包含提供透气性的纤维材料(例如纺粘聚丙烯),但也可以使用本文提到的任何材料。中间层位于内层和外层之间,并且包含微纤维基材,其具有沉积到一定深度的基材中的纳米颗粒,以提供大于8的初始MERV,优选大于10的MERV,并且更优选为13或更大的MERV。通过口罩的压降为3至6mm

水柱,为了透气,更优选为4mm水柱。期望口罩的效率为约95%。口罩的其他实例具有四层或更多层。多层纤维产品可以组合成单个口罩。

[0154] 在某些实施方案中,纤维材料可以被包括在包括孔、孔隙或穿孔的膜或层中。孔可以压印成图案(例如圆形、菱形、六边形、长方形、三角形、矩形等),然后拉伸直至在压印产生的变薄区域中形成孔。这种开孔基材可以由多种聚合物(例如聚丙烯、聚乙烯、高密度聚乙烯(“HDPE”)等)形成。聚合物层例如可以包含挤出膜。开孔膜可以商购获得,并以**Delnet®**商标销售。基材以辊状物的形式提供,并且纳米纤维以辊对辊工艺沉积到基材中。图10A-10E示出了使用本文所述的方法形成的开孔膜的实例。

[0155] 在其他实施方案中,气体过滤器包含过滤介质和粘合至过滤介质的基本上刚性的支撑层。支撑层包括纤维和分散在层内深处的单个纳米颗粒。纳米颗粒被配置成过滤穿过支撑层的污染物。

[0156] 参考图8,复合过滤器构件814包括内部过滤基材812和一个或多个过滤支撑构件或膜层810。支撑构件810可以由聚合物的挤出片材形成,例如聚丙烯膜、高密度聚乙烯膜、聚乳酸膜或热塑性聚合物材料,例如可挤出氟塑料材料,在实施方案中,由共聚单体聚四氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚制成的全氟烷氧基烷烃(PFA)共聚物。然而,可以使用其他聚合物材料,例如氟塑料,例如乙烯三氟氯乙烯(ECTFE)、乙烯四氟乙烯(ETFE)或聚偏二氟乙烯(PVDF)。

[0157] 在某些实施方案中,支撑膜层810包含分散在膜层810内深处的单个纳米颗粒,如上所述。纳米颗粒允许支撑膜层过滤穿过过滤膜层814的至少一些污染物,即,除了内部过滤基材812提供的过滤之外。在其他实施方案中,过滤基材812和/或支撑膜层810包括此类纳米颗粒。

[0158] 氟塑料材料(例如PFA)非常适合用于清洁半导体部件的过滤器以及需要极高清洁度并尽量减少污染可能性的其他环境。此类支撑膜层设计用于引导流体沿其表面过滤,也用于引导流体通过结构进入下层过滤基材,以从滤液中去不需要的颗粒。

[0159] 如图9A和9B所示,支撑膜层810可以包括多个孔828。孔的形状优选是圆形的,但可以认识到其他形状也是可行的,例如正方形、矩形、三角形等。可以将基材卷绕成辊状物,然后退绕并引导通过冲压机,以在Z方向上形成期望的预定图案的孔828(图9A)。可选地,在设置之后,可以连续操作引导片材通过冲压机,以在其中形成预定图案的孔828。

[0160] 参考图9B,在开孔之后,过滤支撑构件可以沿机器方向拉伸,如双头箭头940所示,以拉长孔828,用于为待被过滤介质或基材812过滤的流体的通过提供更大的开放面积。

[0161] 在替代的实施方案中,支撑膜层810可以是多孔的(即,不是具有孔828,或者除了具有孔828之外)。在该实施方案中,另外的流体流动可以通过基本上多孔的支撑膜层来实现。在示例性实施方案中,支撑膜层的孔隙率值为至少0.5或50%,优选至少0.8或80%,并且更优选约0.86或86%。孔隙率值定义为材料总体积的非固体或孔体积分数。这种复合过滤介质的更完整描述可见于PCT申请系列号US2020/040941,其完整公开内容通过引用以其全文并入本文以用于所有目的。

[0162] 本过滤器的支撑膜层可以通过本领域普通技术人员已知的任何方法制备。在图9A和9B所示的一个实例中,支撑膜层包括肋状物。例如,可以通过将聚合物材料挤出以形成片材,然后将片材穿过由相对辊提供的辊隙区域来制成支撑膜层;至少一个辊具有带沉头槽

的外表面。一个辊中的沉头槽与另一个辊的外表面或沉头槽在辊隙区域中对齐,以形成肋状片材,该肋状片材具有从片材的至少一个表面直立的肋状物。可选地,肋状物可以在挤出工艺或已知的压花方法中形成。一旦肋状物形成,支撑膜层就可以卷绕成辊状物,随后退绕并引导通过压机以在其Z方向上形成期望的预定图案的孔。可选地,在设置之后,可以连续操作引导支撑膜层通过冲压机,以在其中形成预定图案的孔,如图9A所示。任选地,支撑膜层可以沿机器方向拉伸(图9B中用双头箭头表示),以拉长孔,用于为待通过例如过滤层或基材过滤的流体的通过提供更大的开放面积。

[0163] 图12示意性地描绘了用于生产上述纤维材料和其他产品的整体系统110。如所示,系统110包含进料器120,用于在生产过程中推进纤维状纤维或其他材料的基材130。系统100还包括涂布机140、纤维化系统150和加热和/或干燥装置160。在某些实施方案中,系统100还包括位于基材130下方的真空或其他负压源170,其与纤维化系统150相对。

[0164] 在一个实施方案中,进料器120包含位于工艺下游端的卷绕机122和位于上游端的退绕机124,其连续地卷绕通过系统100的基材130。在某些实施方案中,进料器120可以还包含在卷绕机之间延伸的支撑表面(未示出),用于在基材130向下游移动通过系统100时对其进行支撑。在其他实施方案中,基材直接从退绕机124退绕到卷绕机122,而无需另一个支撑表面。

[0165] 涂布机140被配置成将粘合剂或粘合材料(例如胶粘剂或粘结物)的液滴喷射到基材130上,使得纳米颗粒可以粘附到基材130内的纤维以形成稳定的基体。粘合剂优选以相对较小的量存在,以将单个纳米颗粒粘合至整个基材130的纤维。在优选的实施方案中,涂布机140包含喷嘴,该喷嘴的尺寸用于生成直径为约20至30微米的胶粘剂液滴,以增加胶粘剂通过基材130的穿透深度。当然,液滴尺寸可能受许多其他参数的影响,包括气压、空气量、空气温度、湿度、喷雾喇叭设计、胶粘剂的流变性/粘度和载体等。

[0166] 当然,应认识到,用粘合剂或粘合材料涂覆基材可以用其他涂覆方法实现,这些方法包括超声波喷涂、浸涂、旋涂、凹版涂覆、舔液辊(kiss roll)涂覆、丝网涂覆、粉末涂覆、静电、溅射涂覆或类似的涂覆技术。

[0167] 如上所述,粘合剂可以包括各种常规材料,包括天然基材料,例如淀粉、糊精、瓜尔胶等,或合成树脂,例如EVA、PVA、PVOH、SBR等。在某些实施方案中,使用溶剂基胶粘剂,其中在溶剂蒸发时发生粘合。

[0168] 在一个优选的实施方案中,粘合剂包含糊精。在另一个实施方案中,粘合剂包含各种物质(例如水、2-己氧基乙醇、异丙醇胺、十二烷基苯磺酸钠、月桂胺氧化物和氢氧化铵)的组合物。在另一个实施方案中,粘合剂包含PVOH。粘合剂可以是溶液、乳液、悬浮液、热熔体、可固化、纯的和/或组合。

[0169] 在一些实施方案中,使用胶粘树脂,并且胶粘树脂可以在将胶粘剂涂覆到基材130上之后进行交联。粘合性(耐水性/耐溶剂性)可以通过胶粘剂中的溶剂蒸发时的自交联或干燥过程中的热活化来促进。对于某些胶粘剂,交联可以通过高能波长的电磁辐射(包括但不限于RF、UV或电子束)实现。可以通过调节喷涂机140的喷嘴尺寸或控制胶粘组合物的流速来控制胶粘剂的量。

[0170] 在一些实施方案中,粘合剂可以包括表面活性剂,以降低粘合剂的表面或界面张力,从而增加其分散性和润湿性,并使粘合剂更容易渗透到基材深处。与本文公开的粘合剂

一起使用的合适表面活性剂包括非离子、阴离子、阳离子和两性表面活性剂,例如硬脂酸钠、4-(5-十二烷基)苯磺酸盐、十二烷基苯磺酸钠润湿剂、多库酯(二辛基磺化琥珀酸钠)、烷基醚磷酸盐、苯扎氯铵(BAC)和全氟辛烷磺酸盐(PFOS)等。

[0171] 在一些实施方案中,喷涂机140位于纤维化系统150的上游,以便在沉积纳米颗粒之前喷涂粘合剂。在其他实施方案中,喷涂机140位于纤维化系统150的下游,以便在沉积纳米颗粒之后喷涂粘合剂。在其他实施方案中,系统100包括两个喷涂层;一个位于纤维化系统150的上游,并且第二个喷涂机(未示出)位于纤维化系统150的下游,以在沉积纳米颗粒之后用第二粘合剂涂覆基材130。

[0172] 在一些实施方案中,每个喷涂机140具有多于一个喷嘴头。例如,喷嘴头可以串联布置,以获得更好的均匀性或增加纤维喷涂宽度。可选地,喷嘴头可以平行(即跨基材的宽度)放置,以确保粘合剂涂覆在基材的整个宽度上。

[0173] 在优选的实施方案中,负压源或真空源(未示出)布置在基材130下方,与喷涂机140相对,以增加粘合剂的穿透深度和均匀性。负压源可以是将粘合剂抽吸通过基材的任何合适的抽吸装置,例如抽吸泵等。

[0174] 在一些实施方案中,基材包括其自身的粘合剂组合物。在这些实施方案中,粘合剂可以添加到或不添加到基材中。在一个这样的实施方案中,基材包含生物组分纤维600,其中组分中的一个包含至少部分围绕内芯62的外鞘64。在某些实施方案中,鞘64和芯62可以彼此基本上同心(图5A)。在其他实施方案中,芯84可以与鞘82是非同心的(图5C)。在其他实施方案中,芯72和鞘74可以彼此并排放置(图5B)。当然,其他配置也是可行的。例如,芯184可以包含除了圆形之外的形状,例如狗骨形、方形、三角形、菱形等。可选地,纤维180可以包含多个芯,或者它可以分成三个、四个或更多个象限。

[0175] 鞘64可以包含与纳米颗粒粘合的材料。例如,鞘64可以包含在加热和/或干燥时变粘和/或流动的材料。在加热/干燥步骤期间,将纤维的鞘64部分加热至其熔点,直至其变粘和/或流动以将纳米颗粒粘合至基材。在优选的实施方案中,粘合和干燥在干燥装置160内同时进行。

[0176] 图13示意性地描绘了用于将纳米纤维组转化成单个纳米颗粒的纤维化系统150。如本文所用,术语“纤维化”意指将可能相互缠结或可能不相互缠结的纳米颗粒簇、团块或其他组转化(例如,打开、分离、隔离和/或个体化)成至少一个尺寸小于1微米的单个纳米颗粒。图14A-14C示出了缠结纳米纤维的大簇(图14A)、缠结纳米纤维的小簇(图14B)和单个纳米颗粒(图14C)的实例。

[0177] 如所示,纤维化系统150包括进料器200,例如料斗,用于将纳米颗粒的较大或大的簇/束(见图14A)引入系统150中。进料器200可以包含本领域技术人员已知的任何合适的料斗装置,并且优选地配置成以指定的速率将颗粒的大簇引入工艺中,该速率取决于下游的纤维化速率。纳米颗粒可以以指定的速率连续引入,或者以特定的速率间隔引入。成束的纳米颗粒大簇可以在将其引入进料器200之前被打散。

[0178] 应该认识到,纳米颗粒可以以多种不同形式引入纤维化装置150。例如,原始纳米纤维可以作为长分离纤维产生。在这种形式下,可以切割纳米纤维以获得期望的长度与直径比。

[0179] 系统150还包括分离器210,例如共混器等,用于将纳米颗粒的大簇/束分离或破碎

成纳米颗粒的小簇/团块(见图14B)。进料器200通过任何机械方式以稳定连续的状态将纳米纤维传送到分离器210中。传送速度将取决于多种因素,例如基材130沿进料器120的速度、纳米颗粒的纤维化速率等。通过控制落入分离器210的纳米颗粒的量,可以控制分散到基材中的纳米颗粒的量,从而实现连续生产工艺。

[0180] 在一个实施方案中,分离器210包括壳体212,壳体212具有与进料器200耦接的第一开口214和与下游工艺耦接的第二开口216。第二开口216的尺寸优选仅允许具有一定尺寸的纳米纤维簇通过。分离器210可以包括多个可旋转叶片(未示出),这些叶片设计成围绕壳体212内的垂直轴旋转以分离和打开粗纳米纤维簇。叶片可以具有相同或不同的螺距和拱度,以允许缠结的纤维在从第一开口214到第二开口216时依次破碎或“打开”。

[0181] 纤维化系统150还包括从分离器210延伸到喷嘴220的整个系统的气流(以下将更详细地讨论)。气流(连同以下讨论的一系列泵)提供使纳米纤维移动通过系统150的动力。在一个实施方案中,气流由配置成向系统供应压缩空气的空气压缩机230产生,但应认识到可以使用其他形式的气体将纳米纤维传送通过系统150。

[0182] 系统150包括一个或多个泵,用于在整个系统中移动纳米纤维簇并最终移动单个纳米颗粒。泵可以包括任何合适的泵,例如正排量泵、离心泵、轴流泵等。在一个实施方案中,第一泵240包括与空气压缩机230通过第一通道242流体耦接的第一入口和与分离器210通过第二通道244流体耦接的第二入口。压缩空气被吸入第一泵240,这产生负压(例如,真空)以将纳米纤维簇从分离器210吸入泵中(以下将更详细地讨论)。系统150可以还包括第二和第三泵250、260,其各自流体耦接到第一泵240的出口。类似地,第二和第三泵250、260产生负压,将纳米纤维簇抽吸通过第三通道252。

[0183] 在某些实施方案中,泵240包括喷射器300。如图15所示,喷射器300各自包含动力流体入口302和纳米纤维入口304,其通过流体通道308耦接到出口306。流体通道308包括会聚入口喷嘴310、扩散器喉管312和发散出口扩散器314。高压低速空气被转换成低压高速空气,从而产生抽吸所需的压力差。基于文丘里效应和伯努利原理,主要流体介质(例如压缩空气)用于产生真空以将纳米纤维吸入喷射器300并通过出口306排出。喷射器300的直径取决于压缩空气的体积流速、吸力要求、压降和压缩空气的流体压力。

[0184] 回顾图13,第三通道252包括接头254,该接头将第三通道252分成两个独立通道,其各自通向第二泵和第三泵250、260。接头254优选地包括基本上垂直于第三通道252的表面或壁以形成T形交叉点。该表面可以是任何阻碍纳米纤维流过通道的表面,例如连接点处的通道内壁,或其他方向变化的内壁,例如曲面、垂直表面等。可选地,通道可以包括布置在通道内或在流体路径中突出到通道中的壁或其他表面。在一个实施方案中,通道延伸到大致T形的接头,该接头包括从接头延伸的两个独立通道。第二喷射器被配置成足以使至少一些纳米纤维打散的速度将纳米纤维拉入T形接头。

[0185] 当纳米纤维簇移动通过第三通道252时,它们由于第二泵和第三泵250、260施加的负压而被推向该表面或壁。纳米纤维相对于接头254的速度产生具有足够动能的碰撞,从而导致至少一些纳米纤维簇破碎成更小的纳米纤维簇和/或破碎成至少一个尺寸小于1微米的单个纳米颗粒。

[0186] 为了产生破碎纳米纤维簇所需的动能,空气以约500英尺/分钟(fpm)至约10,000英尺/分钟,优选约2,000fpm至约6,000fpm的速度在整个系统150中推进。系统150包括足够

量的吸入压力,优选至少约20psi。该吸入压力在整个系统中产生至少约100psi的总压力。

[0187] 在某些实施方案中,系统150还包括第四流体通道和第五流体通道262、264,其将第二泵和第三泵250、260的出口与反应器270耦接。如图16所示,反应器270包含顶面272、底面274和从顶面272延伸到底面274的内部环形室276。反应器270还包括具有开放上部入口278和出口280的中心管275。反应器270可以还包括一个或多个上部出口282。反应器270可以与能量源(未示出)耦接,该能量源被配置成在环形室276内产生涡旋气体的涡流。能量源可以包含任何合适的能量源,例如泵、压缩机、发电机等。涡旋气体优选地从反应器270的底部围绕中心管275流动到顶部,以使纳米纤维簇和单个纳米颗粒从底面275向上移动到顶面272。

[0188] 在另一个实施方案中,涡流的产生无需单独的能量源。在该实施方案中,纳米纤维簇290和单个纳米颗粒292通过底部入口284、285、286、287进入反应器270。入口284、285、286、287向上倾斜,以促进纳米纤维和纳米颗粒围绕中心管275移动。在优选的实施方案中,入口284、285、286、287中的至少一个或多个是倾斜的,使得纳米纤维和纳米颗粒进入反应器270时与中心管275基本上相切。一旦它们进入环形室276,纳米纤维和纳米颗粒的速度矢量(速度和方向)在反应器270内产生涡流,导致它们围绕中心管275涡旋向上到达室276的上部。涡旋气体优选地从反应器270的底部围绕中心管275流动到顶部,以使纳米纤维簇和单个纳米颗粒从底面275向上移动到顶面272。纳米纤维290和纳米颗粒292不受任何干扰地从反应器底部吹向顶部。室276内的涡流可以在纳米纤维簇290穿过反应器270时进一步破碎(例如,打开、分离和/或个体化)纳米纤维簇290。

[0189] 在一些实施方案中,反应器270还可以与能量源(未示出)耦接,该能量源被配置成在环形室276内产生涡旋气体的涡流。能量源可以包含任何合适的能量源,例如泵、压缩机、发电机等。

[0190] 系统100可以还包括耦接到上部出口282的另一个泵或负压源(例如,见图17)。该负压将纤维从出口282抽出,使得纤维290离开反应器270。由于单个纳米颗粒292明显轻于仍聚集在一起的缠结纳米纤维290,因此这些单个纳米颗粒292被吸入中心管275的上部入口278中。同时,尚未破碎的较大且较重的纳米纤维簇290从上部出口284抽出。上部出口284可以耦接到其他泵(未示出),或耦接到第一泵240。以这种方式,纳米纤维簇290被再次送入该过程进行进一步破碎,从而形成再进料系统以进一步破碎剩余的纳米纤维簇。

[0191] 中心管275的出口280耦接到喷嘴220(见图13)。单个纳米颗粒292被吸入喷嘴220,其中它们被分散到基材表面上或纤维流中(以下讨论)。喷嘴220可以包含本领域技术人员已知的任何合适的喷嘴。在一个实施方案中,喷嘴220具有多个出口,这些出口的外部尺寸根据通过喷嘴220下方的基材的尺寸(即面积)定制。喷嘴220将以由整个系统的压力驱动的速率将纳米颗粒分散到基材上。

[0192] 在某些实施方案中,系统100包含耦接到反应器270的出口280的超过一个喷嘴。喷嘴可以以任何合适的形式(例如并排、串联或并联等)排列在基材上。

[0193] 将认识到,泵240或泵250、260可以直接将纳米纤维/空气混合流进料至喷嘴220中(即绕过反应器270)。在该实施方案中,系统内的压力被设计成产生足够的动能以将基本上所有的纳米纤维破碎或打开成单个纳米颗粒,从而不需要反应器270来从较大的纤维簇中分离纳米颗粒。

[0194] 现参考图17,现在将描述纤维化系统320的另一个实施方案。如所示,纤维化系统320包括分离器325,用于将通过系统320的较大或大的纳米纤维簇分离成较小的纳米纤维簇。第一喷射器326耦接到分离器325的出口,用于将纳米纤维从分离器325吸入系统320。空气压缩机(未示出)也耦接到喷射器326以提供动力流体,如上所述。

[0195] 与先前的实施方案类似,第二喷射器和第三喷射器330、340耦接到第一喷射器326的出口。纳米纤维从第一喷射器326抽出并被推向T形交叉点350的表面,以将至少一些纳米纤维破碎成较小的簇或单个纳米颗粒。

[0196] 第二喷射器和第三喷射器330、340中的每一个均具有耦接到另外的T形交叉点360、370的出口。与之前一样,纳米纤维被推向T形交叉点360、370的表面以进一步使其破碎。T形交叉点360、370各自耦接到进入反应器底部380的两个流体通道。因此,反应器的底部380具有四个单独的入口382、384、386、388,用于纳米纤维的通过。这些入口中的每一个优选地向上倾斜并位于反应器的相对角落。这允许纳米纤维进入反应器的涡流,然后涡旋向上到反应器的上部390。

[0197] 如先前参考图16所述,反应器包括环形室,其中中心管具有开口上端和与喷嘴耦接的下端。已经充分破碎成单个纳米颗粒的纳米纤维流过该开口上端并进入中心管,用于通过喷嘴分散。尚未破碎的较重纳米颗粒簇通过四个独立出口392、394、396、398中的一个离开反应器。喷射器410、420提供从反应器400中抽出纳米纤维的动力,如上所述。出口392、394各自通过T形交叉点412耦接到喷射器410,并且出口396、398各自通过T形交叉点422耦接到喷射器420。在这种情况下,纳米纤维在通过交叉点412、422时从两个通道流入一个通道。

[0198] 喷射器410、420各自与T形交叉点430、440耦接。如前所述,纳米纤维被推入T形交叉点430、440以进一步将其破碎成单个纳米颗粒。然后,T形交叉点430、440各自与反应器400的底部380耦接(通过入口432、434、442、444)。这允许纳米纤维返回到反应器400进行进一步处理。对每个纳米纤维簇连续进行该过程,直至其完全破碎成纳米颗粒并通过中心管进入喷嘴。作为最后一步,将个体化的纳米纤维从喷嘴喷涂到任何基材上或与任何纤维纺丝流混合。在该过程中,吸力高达20psi,压力高达100psi。

[0199] 在某些实施方案中,纤维化系统150可以包括单独的控制系統,该控制系统监测纳米纤维以确定它们何时破碎成适合通过喷嘴的单个纳米颗粒。控制系统可以例如简单地监测整个系统的压力,以确保对纳米纤维施加足够的压力以将其破碎成纳米颗粒。可选地,该控制系统可以包括通过系统布置的各种不同的传感器,以检测纳米颗粒的特性,例如重量或尺寸。传感器可以布置在例如反应器400内,使得控制系统可以控制反应器400的各种参数,例如施加到出口392、394、396、398的负压、通过环形室的涡流的速度、或施加到中心管的将纳米颗粒吸入喷嘴的压力。

[0200] 图18示出了用于生产多层非织造材料的系统500的另一个实施方案。如所示,系统500包含第一退绕机和第二退绕机502、504以及单个卷绕机506,卷绕机506用于卷绕在系统500下游的第一基材和第二基材510、512。如同先前的实施方案,系统500可以还包含用于每个基材510、512的支撑表面(未示出)。第一退绕机和第二退绕机502、504用于将第一基材和第二基材510、512推进到工艺中,其中它们被连接在一起,然后卷绕到单个卷绕机506上,如下所述。

[0201] 系统500包括第一喷涂机和第二喷涂机520、522,其各自位于第一退绕机和第二退绕机502、504的下游,用于将粘合剂施加到第一基材和第二基材510、512上。系统500还包括第一纤维化系统/装置和第二纤维化系统/装置530、532,它们位于每个喷枪520、522的下游。如前所讨论,纤维化装置530、532生成单个纳米颗粒并将这些纳米颗粒分散到基材510、512上。

[0202] 在将纳米颗粒分散到基材510、512中后,两个基材在连接点540处连接在一起,这样它们一起向下游推进。两个基材可以在该点相互粘合,或者可以简单地将它们一个放在另一个上面。

[0203] 系统500还包括加热器/干燥装置,例如IR烤箱550,位于两个基材的连接点540的下游。加热/干燥装置加热并干燥两个基材,使它们相互粘合,并将纳米颗粒粘合至基材内的纤维。基材可以例如相互层合在一起。

[0204] 在某些实施方案中,纳米颗粒分散到两个基材510、512中。在一个这样的实施方案中,系统500被设计成使得纳米颗粒通过每个基材的第一表面进行分散。然后,可以将基材连接在一起,使得第一表面彼此面对。可选地,第一表面可以彼此背对(即,在每个基材的第二相对表面处连接基材)。在又一个实施方案中,第一基材的第一表面连接到第二基材的第二表面。

[0205] 图19示出了过滤产品700,包括非织造材料的过滤介质710,包括纤维722和分散在过滤介质710的至少一部分中的纳米颗粒720。如所示,过滤介质710具有第一上表面712和第二下表面714。纳米颗粒已通过上表面712进行分散,使得它们延伸越过上表面712并进入一定深度的过滤介质710中,如上所述。过滤产品700还包括支撑层730,其可以是本领域中已知的任何合适的支撑层,例如为过滤介质710提供支撑的基本上刚性的聚合物,或具有多个孔以供气体或流体通过的开孔膜(如上所述)。

[0206] 图20示出了另一种过滤产品740,其包括非织造材料的过滤介质710,包括纤维722和分散在过滤介质710的一部分中的纳米颗粒720。在该实施方案中,产品740包括粘合至支撑层730的稀松布层750。

[0207] 图21示出了双层过滤产品760,其包括彼此粘合的第一过滤介质和第二过滤介质762、764。如所示,纳米颗粒720已分散在每个过滤介质762、764的深处。在该实施方案中,纳米颗粒720已通过过滤介质762、764的内表面766、768进行分散。在另一个实施方案中(未示出),纳米颗粒通过过滤介质762、764的外表面770、772进行分散。在又一个实施方案中,纳米颗粒720可以沉积在介质762的内表面766和介质764的外表面772上。

[0208] 在另一个方面,用于生产造纤维材料的系统包含用于生成一个或多个纤维流的第一装置和用于将纳米颗粒隔离在气态介质内的第二装置。第二装置将纳米颗粒分散到流中并将该流进料至纤维流中以形成纤维材料。该系统可以还包括分散装置,例如喷嘴,其耦接到第二装置并被配置成将纳米颗粒基本上均匀地进料至纤维流中。纤维流可以用本领域已知的任何合适机制(例如熔喷、纺粘或水刺、热粘合、梳理、气流成网、湿法成网、挤出、共成型、针刺、缝合、液压缠结等)生成。

[0209] 在一个实例中,该系统可以包含纺粘生产线,其中通过纺丝熔融聚合物并拉伸熔融长丝来形成长丝。长丝的纤维束被分离并铺展,然后在网上分层以形成幅材。纤维通过热粘合和压花以片材的形式粘合。第一流630可以例如在细化区(attenuation zone)之前或

在粘合(固结)过程之前引入。

[0210] 在另一个实施方案中,该系统可以包含两个彼此串联布置的梳理机。第一流630可以在第一梳理生产线之后且第二梳理生产线之前的任何点引入,使得纳米颗粒夹在两个梳理纤维幅材之间。之后,所有纤维(包括纳米颗粒)在热风粘合炉中粘合在一起(纳米颗粒被热互锁)。

[0211] 图22示出了用于生成一个或多个纤维流的另一种实施方案。在该实施方案中,纳米颗粒在两个熔喷模具之间进行分散,在熔喷模具中熔融的聚合物被推过小孔以制成纤维。当纳米颗粒在纤维仍发粘的情况下与纤维相遇时,它们与纤维机械缠结并热粘合至纤维。因此,在一些实施方案中,不需要另外的粘合过程。

[0212] 如图22所示,用于形成纤维状结构的设备600包含与上述系统和装置之一类似的纤维化系统610。纤维化系统610包括喷嘴620或类似装置,用于将单个纳米颗粒分散到第一流630中。设备600还包括用于生成一个或多个纤维流的系统,这些纤维流将与单个纳米颗粒流630合并。该系统可以包括本领域中任何已知的系统,例如纺粘、梳理和挤出等。

[0213] 在另一个实施方案中,设备包含第一进料器和第二进料器,例如料斗640、642,其与第一挤出机和第二挤出机650、652耦接。例如,每个挤出机可以包含由常规驱动电机(未示出)驱动的挤出螺杆(未示出)。当将聚合物推进通过挤出机650、652时,由于驱动电机旋转挤出螺杆,聚合物逐渐被加热至熔融状态。将热塑性聚合物加热至熔融状态可以分多个离散步骤完成,当其分别通过挤出机650、652的离散加热区向两个熔喷模具660、662前进时,其温度逐渐升高。熔喷模具660、662可以是另一个加热区,其中热塑性树脂的温度保持在较高水平以进行挤出。

[0214] 每个熔喷模具660、662被配置成使得每个模具的两股细化气流汇聚以形成单股气流,当熔融的线状物从熔喷模具中的小孔或孔口672中流出时,这股气流夹带并细化熔融的线状物。熔融的线状物20被细化成纤维,或者根据细化的程度,被细化成微纤维,其直径较小,通常小于孔口672的直径。因此,每个熔喷模具660、662具有相应的单股主气流680、690,其含有夹带和细化的聚合物纤维。

[0215] 含有聚合物纤维的主气流680、690对齐以汇聚在形成区700处。此外,在形成区30处,将单个纳米颗粒的第一流630添加到热塑性聚合物纤维或微纤维的两个主气流680、690中。将单个纳米颗粒引入纤维的两个主气流680、690中旨在在合并的纤维主气流680、690中产生次级纤维状材料32的分布。这可以通过将单个纳米纤维的第一流630合并并在两个主气流680、690之间来实现,使得所有三股气流以受控方式汇聚。

[0216] 可以用于生产非织造材料的合适熔喷模具的实例在美国专利号6,972,104、US8017534和US7772456以及美国专利申请号US20200216979A1中进行了更详细地讨论,其完整公开内容通过引用以其全文并入本文以用于所有目的。

[0217] 实施例1

[0218] 以辊状物的形式提供双组分纤维的微纤维基材,双组分纤维具有聚酯的内圆形部分和HDPE的外同心部分。在辊对辊工艺中,用胶粘剂喷涂基材,并沉积生物可溶性玻璃纤维的纳米纤维或纳米颗粒。然后,将非织造产品在烤箱中加热,并将冷却的非织造产品收集到另一辊上。

[0219] 纳米颗粒根据以下图12-16中描述的过程沉积。在实验中,使用生物可溶性玻璃纳

米纤维。纳米纤维直径为约700纳米,长度为约500微米。在以下实施例中,使用由双组分纤维制成的梳理热风粘合的非织造物作为基材:

[0220] 以110fpm过滤速度测试平板过滤介质样品。样品尺寸为12"×12"。0.3至10微米的NaCl盐颗粒被用作污染物。

[0221] 实施例2

[0222] 使用由3旦尼尔PET/PE双组分纤维制成的梳理非织造物作为基材。使用包含水、2-己氧基乙醇、异丙醇胺、十二烷基苯磺酸钠、月桂胺氧化物、氢氧化铵的组合物作为粘合剂。通过调节生产线速度来控制不同的纳米纤维添加量。

[0223] 表1

[0224]	样品	gsm	纳米颗粒添加量 gsm	压降 英寸水柱	颗粒组			MERV 等级
					E1	E2	E3	
	基材	54.9		0.07	0	17	58	7
	A1	55.7	0.82	0.14	23	62	94	10
[0225]	A2	56.5	1.64	0.17	32	73	97	11
	A3	57.4	2.46	0.24	47	86	98	12

[0226] 本实施例说明通过控制纳米颗粒的添加量, MERV等级从MERV 7提高至MERV13。

[0227] 实施例3

[0228] 使用具有5旦尼尔双组分纤维的高蓬松热风粘合梳理的非织造物作为基材。在纳米纤维沉积之前, 稀释并喷涂典型的淀粉粘合剂。随着溶剂蒸发和在IR加热器下干燥, 淀粉充分粘合纳米纤维。

[0229] 表2

[0230]	样品	压降 英寸水柱	颗粒组			MERV 等级
			E1	E2	E3	
	B1	0.1	24%	58%	88%	10
	B2	0.17	34%	71%	90%	11
	B3	0.26	47%	85%	98%	12
	B4	0.29	59%	91%	99%	13
	B5	0.5	76%	97%	100%	14

[0231] 实施例4

[0232] 使用纺粘或熔喷介质作为基材, 其中纳米颗粒在IPA排放后被掺入基材中, 如本文所述。纺粘纤维由熔融聚合物制成, 该熔融聚合物被纺丝并拉伸以产生长丝。基材的平均基重为约90gsm, 并且平均厚度为约0.57mm。使用未掺入任何纳米颗粒的基础样品。制备4个单独的样品, 这些样品包括掺入基材中的纳米颗粒, 如本文所述。在样品2中, 纳米颗粒在IPA排放后被掺入熔喷纤维中。在样品1、3和4中, 纳米颗粒在IPA排放后被掺入纺粘纤维中。测试结果如下表3所示。

[0233] 表3

[0234]

样品#	基材	PD	E1	E2	E3	MERV
1	CAB81 (纺粘)	0.41	96%	100%	100%	16
2	CAB81 (熔喷)	0.24	75%	98%	100%	14
3	CAB81 (纺粘)	0.40	92%	100%	100%	15
4	CAB81 (纺粘)	0.17	48%	87%	99%	12
基础	CAB81 (纺粘)	0.07	9%	46%	90%	9

[0235] 如所示,在所有三个颗粒组中,掺入纳米颗粒的过滤介质样品的效率均高于基础样品,并且E2和E3颗粒组的效率显著提高。样品的整体MERV等级从MERV 7(基础样品)提高到MERV 12至MERV 16(使用纳米颗粒)。不含纳米颗粒的基础样品的压降为0.07英寸水柱。样品1-4的压降略有增加,为0.17至0.41英寸水柱。在将纳米颗粒掺入熔喷纤维的样品2中,MERV等级为14且压降为0.24英寸水柱。

[0236] 实施例5

[0237] 使用5旦尼尔热风粘合梳理纤维作为基材。使用未掺入纳米颗粒的基础样品。制备2个单独的样品,这些样品包括掺入基材中的纳米颗粒,如本文所述。测试结果如下表4所示。

[0238] 表4

样品#	基材	PD	E1	E2	E3	MERV
基础	5D 纤维 梳理	0.03	-1%	2%	38%	6
1	5D 纤维 梳理	0.31	57%	90%	98%	13
2	5D 纤维 梳理	0.33	61%	92%	98%	13

[0240] 如所示,在所有三个颗粒组中,掺入纳米颗粒的过滤介质样品的效率与基础样品相比均有明显提高。样品的整体MERV等级从MERV 6(基础样品)提高到MERV 13(使用纳米颗粒)。不含纳米颗粒的基础样品的压降为0.03英寸水柱。样品1和2的压降略有增加,为0.31至0.33英寸水柱。

[0241] 实施例6

[0242] 使用熔喷纤维作为基材。基材的平均基重为约24gsm且平均厚度为约0.4mm。使用未掺入纳米颗粒或胶粘剂(例如PVOH)的基础样品。样品1包括带侧朝上的熔喷纤维。将PVOH喷涂在纤维上,但未掺入纳米颗粒。样品2包括绒侧朝上的熔喷纤维。将PVOH喷涂在纤维上,但未掺入纳米颗粒。样品3包括将PVOH喷涂在其上的熔喷纤维,并且将纳米颗粒掺入纤维中,如本文所述。测试结果如下表5所示。

[0243] 表5

[0244]

样品#	基材	PD	E1	E2	E3	MERV
基础	熔喷	0.35	82%	96%	99%	14
1	熔喷	0.38	68%	88%	93%	13
2	熔喷	0.41	78%	95%	97%	14
3	熔喷	1.02	92%	99%	99%	15

[0245] 如所示,在所有三个颗粒组中,特别是在E1颗粒组中,掺入纳米颗粒的样品3的效率与其他三个基础样品相比均有增加。样品3的整体MERV等级从MERV 13或14(基础样品)提高到MERV 15(使用纳米颗粒)。添加到样品2和3中的PVOH未明显增加压降(即基础样品为0.35,样品1和2为0.38和0.41)。样品3的压降确实从约0.40英寸水柱增加到约1英寸水柱。在将纳米颗粒掺入熔喷纤维中的样品3中,MERV等级为15且压降为1.02英寸水柱。

[0246] 实施例7

[0247] 5旦尼尔热风粘合梳理纤维被用作基材。使用未掺入纳米颗粒的基础样品。制备七个另外的样品,这些样品包括具有掺入基材中的纳米颗粒的5旦尼尔梳理纤维,如本文所述。测试结果如下表6所示。

[0248] 表6

[0249]

样品#	基材	PD	E1	E2	E3	MERV
基础	5D 纤维 梳理	0.03	-1%	2%	38%	6
1	5D 纤维 梳理	0.07	7%	31%	69%	7
2	5D 纤维 梳理	0.09	5%	36%	69%	7
3	5D 纤维 梳理	0.15	16%	51%	77%	9
4	5D 纤维 梳理	0.16	21%	58%	81%	10
5	5D 纤维 梳理	0.17	31%	70%	90%	11
6	5D 纤维 梳理	0.28	46%	85%	96%	12
7	5D 纤维 梳理	0.32	58%	91%	97%	13

[0250] 如所示,在所有三个颗粒组中,特别是在E2和E3颗粒组中,掺入纳米颗粒的七个样品的效率均高于基础样品。整体MERV等级从MERV 6(基础样品)提高到MERV 7至MERV 13(使用纳米颗粒)。压降仅从0.03英寸水柱增加到最大0.32英寸水柱。

[0251] 实施例8

[0252] 高蓬松纺粘纤维被用作连续纤维生产线中的基材。本试验包括两个不同版本:205-6和205-2,其中连续纤维生产线上的设置发生变化,以产生两种重量和厚度不同的基材。每个版本(205-6和205-2)均使用未掺入纳米颗粒的基础样品。制备另外的六个样品,这些样品包括205-6和205-2纤维以及掺入基材中的纳米颗粒,如本文所述。测试结果如下表7所示。

[0253] 表7

[0254]

样品#	基材	PD	E1	E2	E3	MERV
基础	205-6	0.04	0%	9%	43%	6
基础	205-2	0.04	0%	8%	37%	6

1	205-6	0.86	88%	98%	99%	15
2	205-2	0.48	79%	96%	99%	14
3	205-6	0.87	82%	97%	99%	14
4	205-2	0.42	61%	90%	98%	13
5	205-6	0.78	79%	97%	99%	14
6	205-2	0.23	44%	79%	96%	11

[0255] 如所示,在所有三个颗粒组中,掺入纳米颗粒的六个样品的效率与基础样品相比均有明显提高。整体MERV等级从MERV 6(基础样品)提高到MERV 11至MERV 14(使用纳米颗粒)。压降仅从0.04英寸水柱增加到最高0.87英寸水柱。205-2样品中的压降仅增加到最高0.48英寸水柱。

[0256] 实施例9

[0257] 使用纺粘和熔喷纤维作为基材。纺粘纤维的基材的平均基重为约70gsm,熔喷纤维的基材的平均基重为约24gsm。基材的平均厚度为约0.75mm。使用未掺入纳米颗粒的基础样品。制备五个另外的样品,包括纺粘和熔喷纤维以及掺入纤维中的纳米颗粒,如本文所述。在样品1-3中,将纳米颗粒喷涂到熔喷纤维上。在样品4和5中,将纳米颗粒喷涂到纺粘纤维上。此外,在样品1和2中,未将胶粘剂PVOH喷涂到基材上。将PVOH喷涂到样品3-5上。测试结果如下表8所示。

[0258] 表8

[0259]

样品#	基材	PD	E1	E2	E3	MERV
基础	纺粘+MB	0.07	2%	17%	29%	5
1	纺粘+MB	0.41	100%	100%	100%	16
2	纺粘+MB	0.56	100%	100%	100%	16
3	纺粘+MB	0.26	99%	100%	100%	16
4	纺粘+MB	0.4	100%	100%	100%	16
5	纺粘+MB	0.17	97%	100%	100%	16

[0260] 如所示,在所有三个颗粒组中,掺入纳米颗粒的五个样品的效率与基础样品相比均有明显提高。整体MERV等级从MERV 5(基础样品)提高到MERV 16(使用纳米颗粒)。压降仅从0.07英寸水柱增加到最大0.56英寸水柱。在样品3-5(将PVOH喷涂到基材上)中,压降仅增加到最大0.4英寸水柱。

[0261] 实施例10

[0262] 使用5旦尼尔热风粘合梳理玻璃纤维作为基材。使用未掺入纳米颗粒的基础样品。制备三个另外的样品,这些样品包括5旦尼尔梳理玻璃纤维以及掺入其中的纳米颗粒。测试结果如下表9所示。

[0263] 表9

样品#	基材	PD	E1	E2	E3	MERV
基础	5D 纤维 梳理	0.03	-1%	2%	38%	6
[0264] 1	5D 纤维 梳理	0.27	59%	91%	99%	13
2	5D 纤维 梳理	0.18	45%	83%	98%	12
3	5D 纤维 梳理	0.24	54%	89%	99%	13

[0265] 如所示,在所有三个颗粒组中,掺入纳米颗粒的三个样品的效率与基础样品相比均有明显提高。整体MERV等级从MERV 6(基础样品)提高到MERV 12或MERV 13(使用纳米颗粒)。压降仅从0.03英寸水柱增加到最大0.27英寸水柱。

[0266] 实施例11

[0267] 使用5旦尼尔和7旦尼尔热风粘合梳理玻璃纤维的纤维共混物作为基材。介质是热风粘合的。使用未掺入纳米颗粒的基础样品。制备十九个另外的样品,这些样品包括5旦尼尔和7旦尼尔梳理玻璃纤维的纤维共混物以及掺入其中的纳米颗粒。测试结果如下表10所示。

[0268] 表10

[0269]

样品#	基材	PD	E1	E2	E3	MERV
基础	5D/7D 梳理	0.03	-1%	2%	38%	6
1	5D/7D 梳理	0.15	37%	64%	95%	10
2	5D/7D 梳理	0.21	33%	70%	92%	11
3	5D/7D 梳理	0.17	42%	80%	98%	11
4	5D/7D 梳理	0.25	47%	82%	96%	12
5	5D/7D 梳理	0.20	48%	84%	98%	12
6	5D/7D 梳理	0.22	49%	84%	98%	12
7	5D/7D 梳理	0.23	53%	85%	97%	13
8	5D/7D 梳理	0.23	53%	87%	98%	13
9	5D/7D 梳理	0.23	54%	88%	98%	13
10	5D/7D 梳理	0.27	54%	88%	98%	13
11	5D/7D 梳理	0.28	54%	87%	98%	13
12	5D/7D 梳理	0.24	56%	89%	98%	13
13	5D/7D 梳理	0.26	56%	88%	98%	13
14	5D/7D 梳理	0.25	57%	90%	98%	13
15	5D/7D 梳理	0.27	57%	89%	98%	13
16	5D/7D 梳理	0.28	57%	89%	98%	13
17	5D/7D	0.28	58%	90%	98%	13

	梳理						
18	5D/7D 梳理	0.30	58%	90%	98%	13	
[0270]	19	5D/7D 梳理	0.29	59%	89%	98%	13
	20	5D/7D 梳理	0.31	65%	94%	99%	13

[0271] 如所示,在所有三个颗粒组中,所有19个掺入纳米颗粒的样品的效率与基础样品相比均有明显提高。整体MERV等级从MERV 6(基础样品)提高到MERV 10至MERV 13(使用纳米颗粒)(大多数样品的等级为MERV 13)。压降仅从0.03英寸水柱增加到最大0.31英寸水柱。

[0272] 虽然本文已根据某些优选的实施方案详细描述了这些装置、系统和方法,但本领域技术人员可以对其进行许多修改和改变。因此,前述描述不应被解释为受此限制,而应被解释为包括前述明显的变化,并且仅受以下权利要求的精神和范围的限制。

[0273] 例如,在第一方面,第1个实施方案是用于生产纤维材料的方法。该方法包括提供具有第一表面和与第一表面相对的第二表面的纤维基材,将粘合剂分散到第一表面和第二表面之间的基材中,以及将纳米颗粒分散通过基材的第一表面,使得该纳米颗粒被至少保留在基材的第一表面和第二表面之间,其中单个纳米颗粒的至少一个尺寸小于1微米。

[0274] 第2个实施方案是第1个实施方案,还包括用粘合剂喷涂基材,使得该粘合剂穿透第一表面到基材的内部结构。

[0275] 第3个实施方案是前2个实施方案的任何组合,其中该粘合剂从基材的第一表面到第二表面布置。

[0276] 第4个实施方案是前3个实施方案的任何组合,还包括在基材的第二表面施加负压。

[0277] 第5个实施方案是前5个实施方案的任何组合,其中该粘合剂包含选自由淀粉和胶粘剂组成的组的材料。

[0278] 第6个实施方案是前5个实施方案的任何组合,其中该粘合剂包含选自由淀粉、糊精、瓜尔胶、PVOH和合成树脂组成的组的胶粘剂。

[0279] 第7个实施方案是前6个实施方案的任何组合,其中该粘合剂是聚合物胶粘剂。

[0280] 第8个实施方案是前7个实施方案的任何组合,其中该粘合剂包含选自由糊精和PVOH组成的组的材料。

[0281] 第9个实施方案是前8个实施方案的任何组合,其中该粘合剂为溶液、乳液、悬浮液、热熔体、可固化的、纯的和/或组合。

[0282] 第10个实施方案是前9个实施方案的任何组合,还包括控制涂覆在所述纤维上的粘合剂的量。

[0283] 第11个实施方案是前10个实施方案的任何组合,还包括通过喷嘴的一个或多个开口喷涂粘合剂。

[0284] 第12个实施方案是前11个实施方案的任何组合,还包括将粘合剂浸涂到基材上。

[0285] 第13个实施方案是前12个实施方案的任何组合,还包括生成尺寸为约20至30微米

的粘合剂液滴。

[0286] 第14个实施方案是前13个实施方案的任何组合,还包括使胶粘剂交联。

[0287] 第15个实施方案是前14个实施方案的任何组合,还包括向胶粘剂施加能量以使该胶粘剂交联。

[0288] 第16个实施方案是前15个实施方案的任何组合,还包括将表面活性剂与粘合剂混合。

[0289] 第17个实施方案是前16个实施方案的任何组合,还包括在纳米颗粒已分散到基材中之后,用第二胶粘剂涂覆基材的纤维。

[0290] 第18个实施方案是前17个实施方案的任何组合,还包括将纳米颗粒分离或隔离在气态介质内,并将纳米颗粒分散到基材的第一表面中,使得单个纳米颗粒穿透并通过基材的第一表面进入基材的深处。

[0291] 第19个实施方案是前18个实施方案的任何组合,其中气态介质是压缩空气。

[0292] 第20个实施方案是前19个实施方案的任何组合,还包括使纳米颗粒隔离在液体介质内,并将纳米颗粒分散到所述基材的第一表面中,使得纳米颗粒穿透并通过基材的第一表面进入基材的深处。

[0293] 第21个实施方案是前20个实施方案的任何组合,还包括加热纤维材料以将纳米颗粒粘合到基材内的纤维上。

[0294] 在第二方面,第1个实施方案是用于生产纤维材料的方法。该方法包括提供具有第一表面和与第一表面相对的第二表面的纤维基材,其中纤维包括粘合组合物,并且将纳米颗粒分散通过基材的第一表面,使得纳米颗粒至少在第一表面和第二表面之间与粘合剂组合物粘合,其中纳米颗粒的至少一个尺寸小于1微米。

[0295] 第2个实施方案是第1个实施方案,还包括在基材的第二表面施加负压。

[0296] 第3个实施方案是前2个实施方案的任何组合,其中纤维包含具有鞘和芯的生物组分纤维。

[0297] 第4个实施方案是前3个实施方案的任何组合,其中芯与鞘是非同心的。

[0298] 第5个实施方案是前4个实施方案的任何组合,还包括加热鞘以将纳米颗粒粘合到基材。

[0299] 第6个实施方案是前5个实施方案的任何组合,还包括将纳米颗粒隔离在气态介质内,并将纳米颗粒分散到所述基材的第一表面中,使得纳米颗粒穿透并通过基材的第一表面进入基材的深处。

[0300] 第7个实施方案是前6个实施方案的任何组合,还包括将纳米颗粒隔离在液体介质内,并将纳米颗粒分散到所述基材的第一表面中,使得纳米颗粒穿透并通过基材的第一表面并进入基材的深处。

[0301] 在第三方面,第1个实施方案是用于生产纤维材料的系统。该系统包含进料器,用于将纤维基材从上游端推进到下游端;第一装置,用于将粘合剂分散到基材上,以用粘合剂涂覆纤维的至少一部分;以及第二装置,用于将纳米颗粒分散通过基材的第一表面,使得纳米颗粒被布置在第一和第二表面之间的基材中,其中纳米颗粒的至少一个尺寸小于1微米。

[0302] 第2个实施方案是第1个实施方案,其中第一装置是喷涂机,其被配置成分散粘合剂,使得粘合剂穿透基材的第一表面到基材的内部结构。

- [0303] 第3个实施方案是前2个实施方案的任何组合,其中粘合剂从基材的第一表面到与第一表面相对的第二表面布置。
- [0304] 第4个实施方案是前3个实施方案的任何组合,还包含能量源,其被配置成在基材的第二表面施加负压。
- [0305] 第5个实施方案是前4个实施方案的任何组合,其中该粘合剂包含选自由淀粉、糊精、瓜尔胶、PVOH和合成树脂组成的组的胶粘剂。
- [0306] 第6个实施方案是前5个实施方案的任何组合,其中粘合剂包含选自由糊精和PVOH组成的组的胶粘剂。
- [0307] 第7个实施方案是前6个实施方案的任何组合,其中该粘合剂为溶液、乳液、悬浮液、热熔体、可固化的、纯的和/或组合。
- [0308] 第8个实施方案是前7个实施方案的任何组合,其中粘合剂包括表面活性剂。
- [0309] 第9个实施方案是前8个实施方案的任何组合,其中该粘合剂是聚合物胶粘剂。
- [0310] 第10个实施方案是前9个实施方案的任何组合,还包含能量源,其被布置成将能量施加到基材,其中该能量足以使粘合剂交联。
- [0311] 第11个实施方案是前10个实施方案的任何组合,其中第一装置包含具有一个或多个开口的喷嘴,该开口被配置成使粘合剂形成尺寸为约20至30微米的液滴。
- [0312] 第12个实施方案是前11个实施方案的任何组合,还包含用于用第二胶粘剂涂覆纤维的第三装置。
- [0313] 第13个实施方案是前12个实施方案的任何组合,其中进料器包括上游端和下游端,其中第三装置被布置在第二装置和下游端之间,并且其中第一装置被布置在第二装置和上游端之间。
- [0314] 第14个实施方案是前13个实施方案的任何组合,还包含与第二装置耦接的纤维化装置,其用于将纳米颗粒分离或隔离在流体介质中。
- [0315] 第15个实施方案是前14个实施方案的任何组合,其中纳米颗粒被布置在纤维化装置中的气体内。
- [0316] 第16个实施方案是前15个实施方案的任何组合,其中纳米颗粒被布置在纤维化装置中的液体内。
- [0317] 第17个实施方案是前16个实施方案的任何组合,还包含干燥器,其被布置在第二装置和下游端之间的进料器附近,用于加热纳米颗粒和纤维。
- [0318] 第18个实施方案是由前17个实施方案的任何组合形成的纤维材料。
- [0319] 第19个实施方案是由前17个实施方案的任何组合形成的过滤介质。

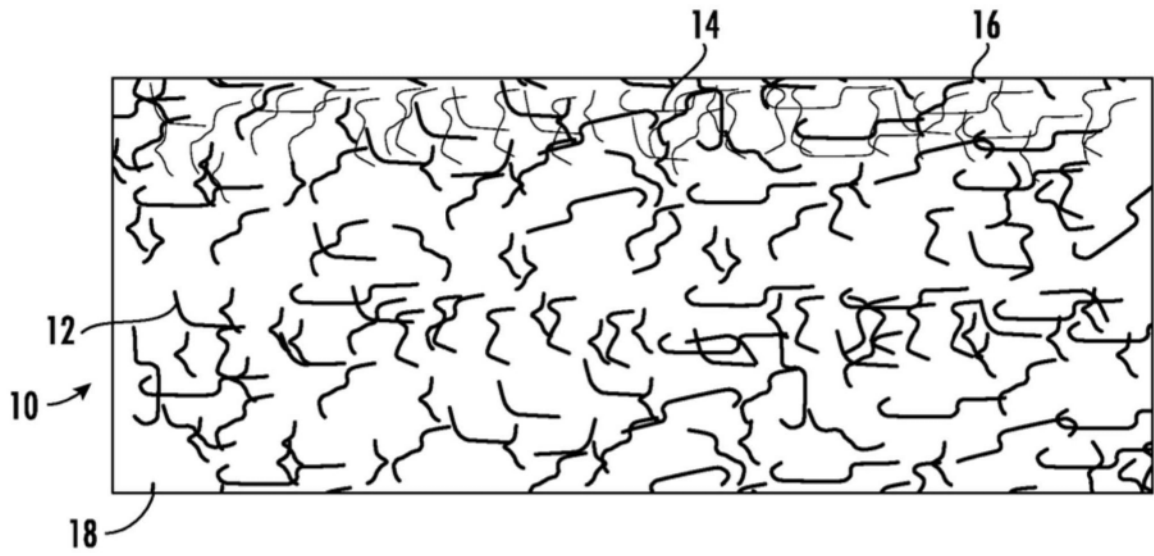


图1

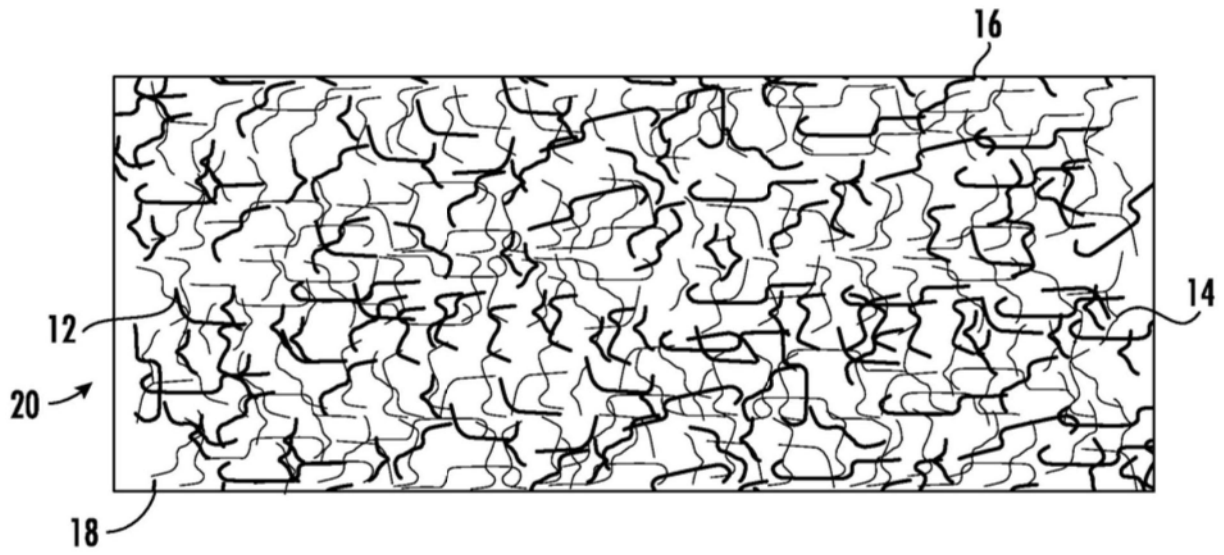


图2

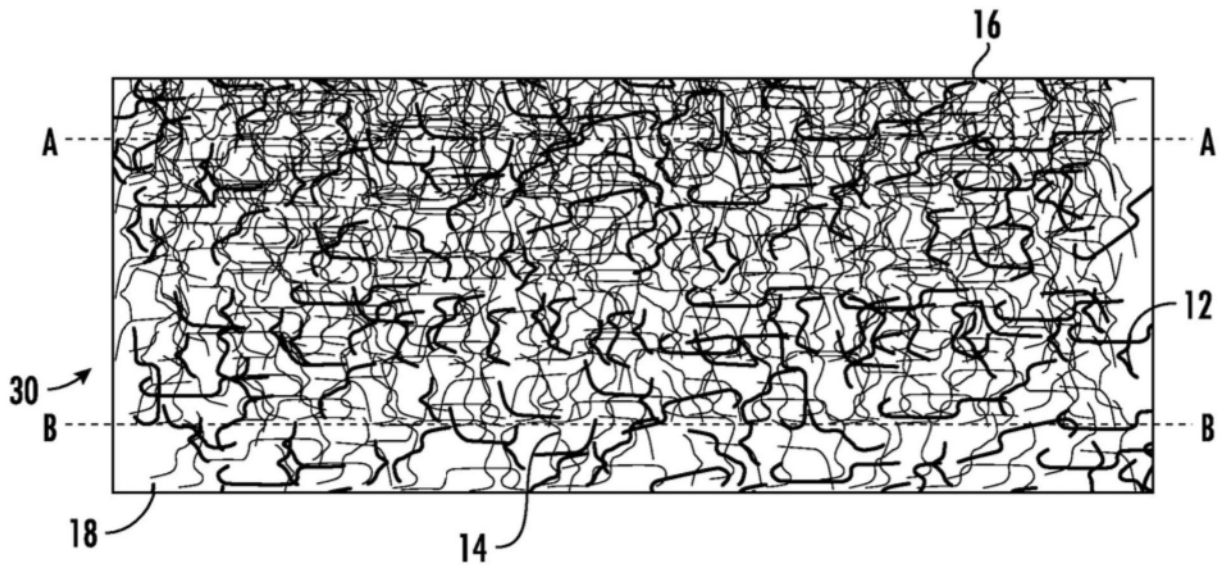


图3

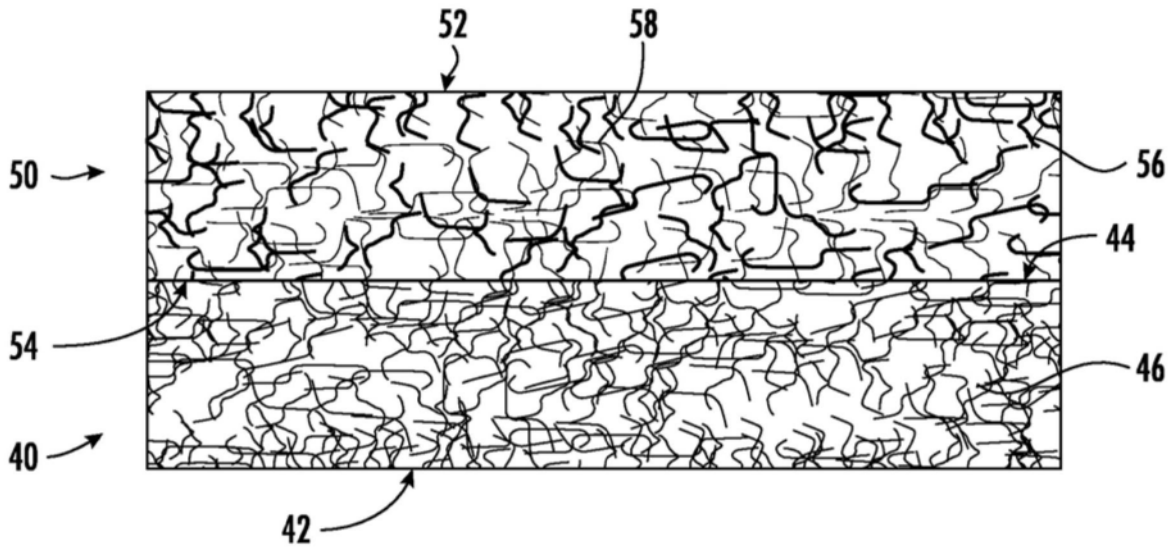


图4

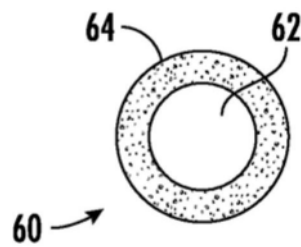


图5A

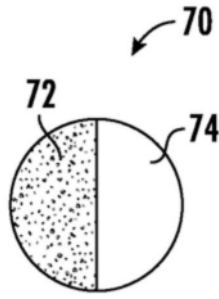


图5B

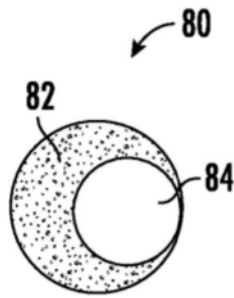


图5C

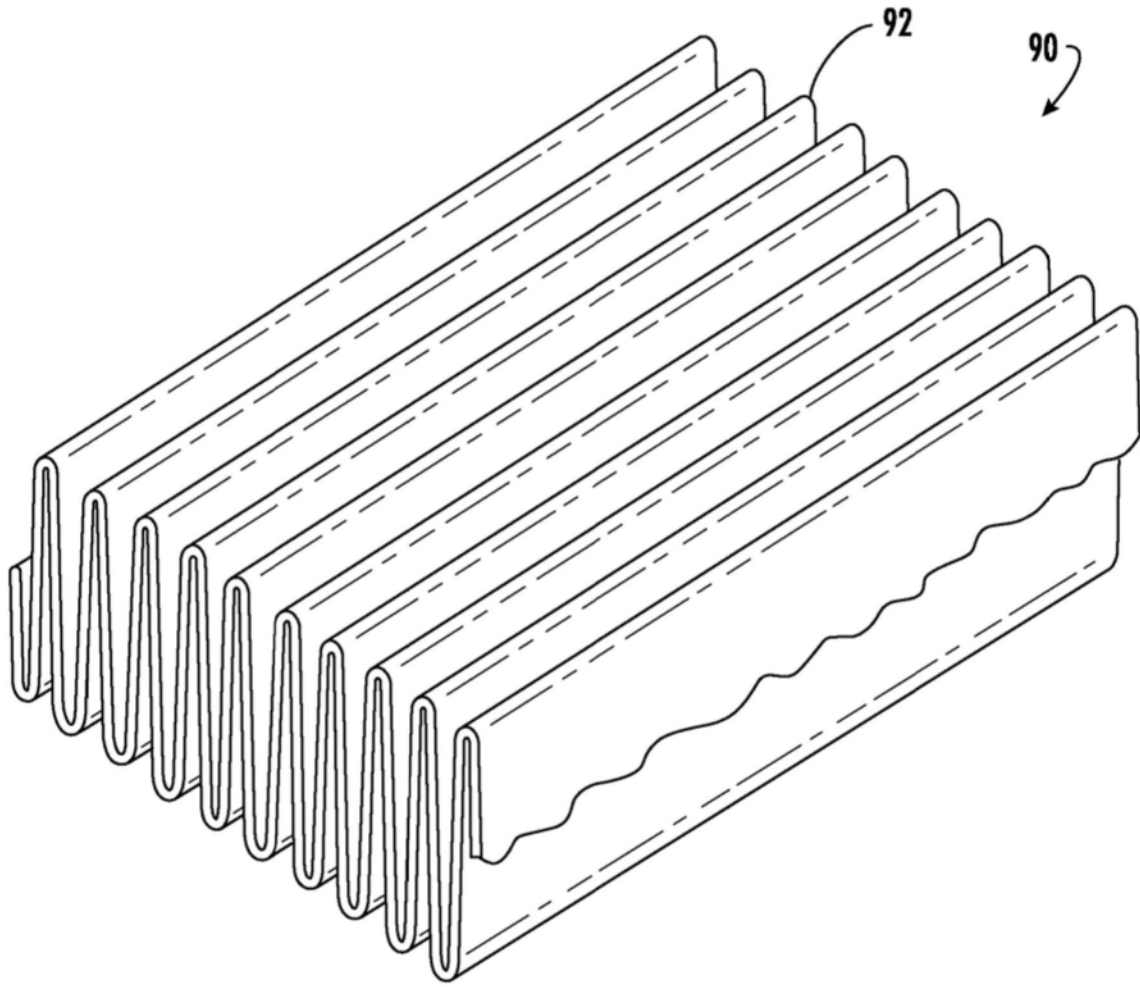


图6

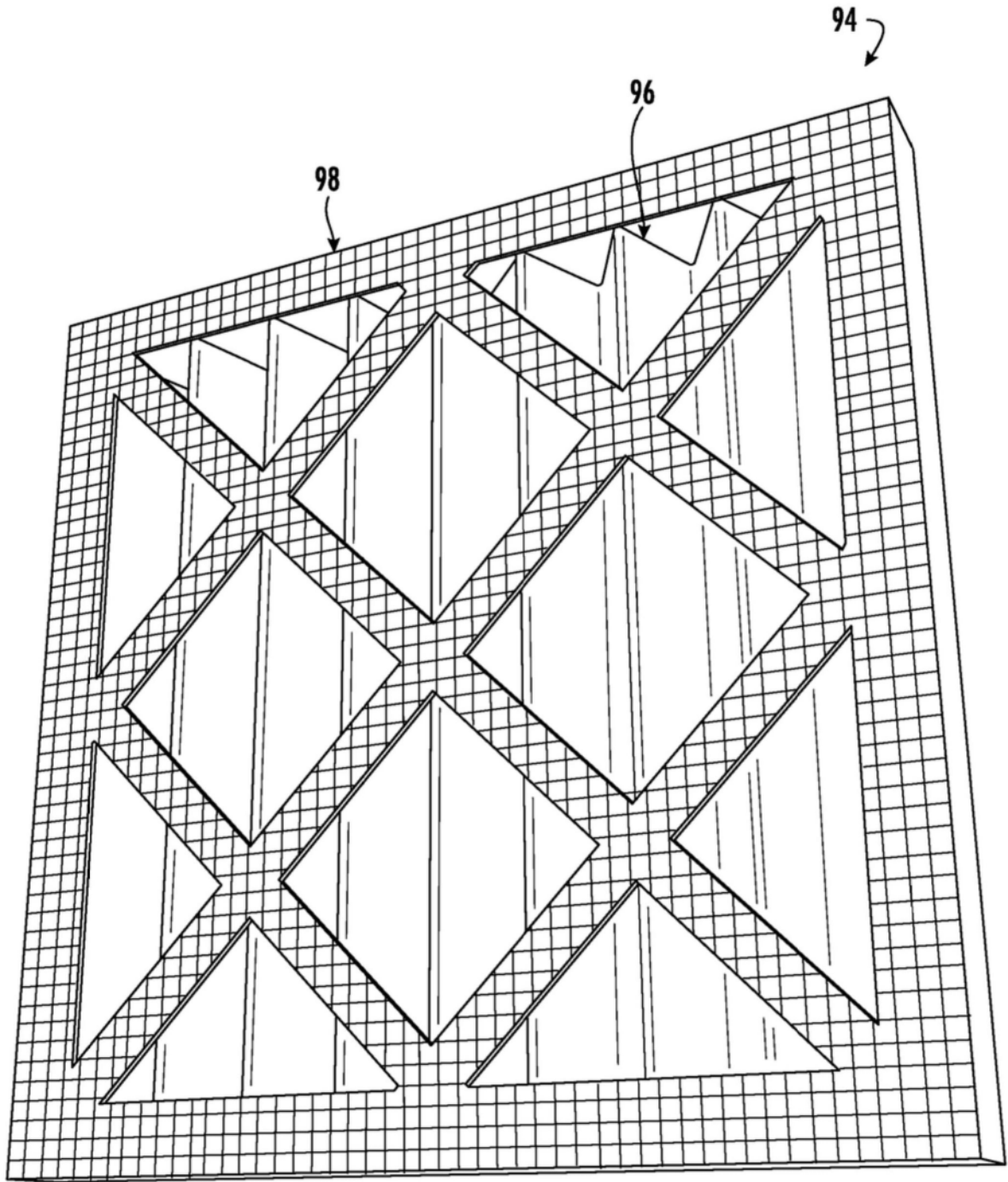


图7

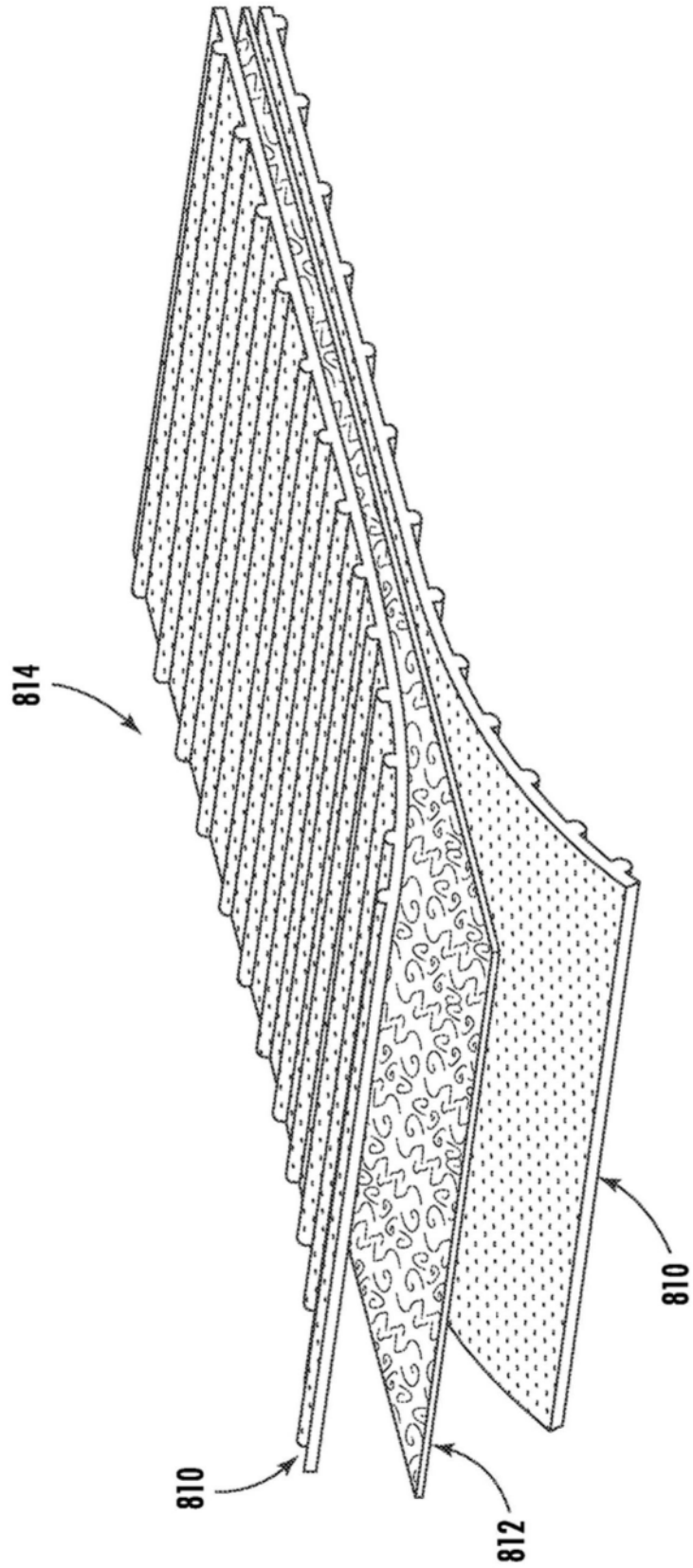


图8

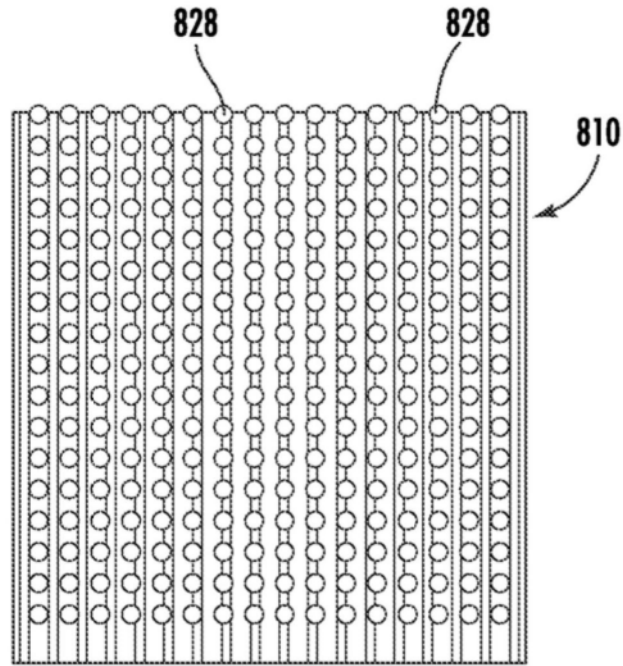


图9A

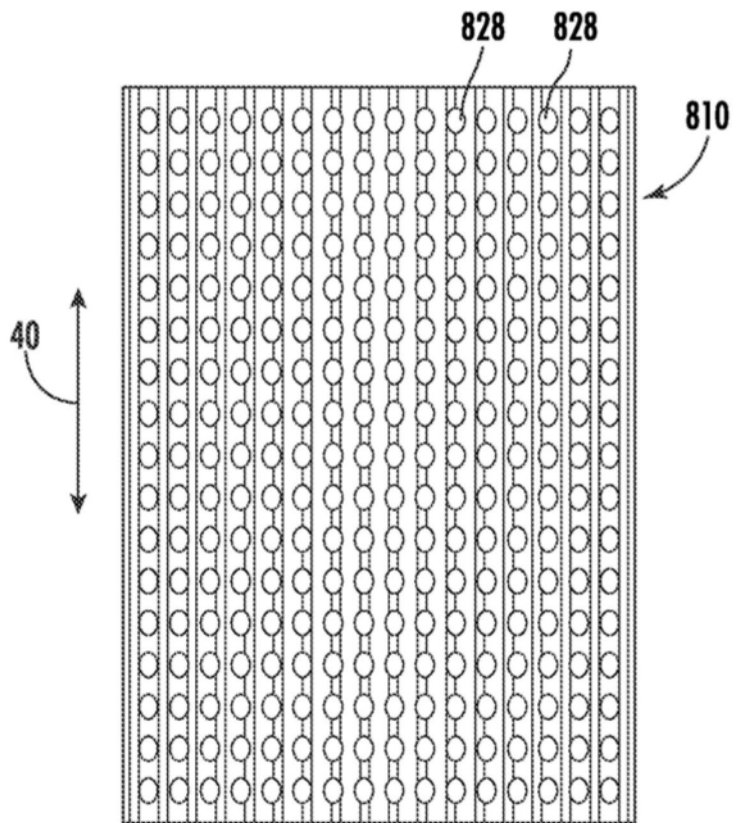


图9B

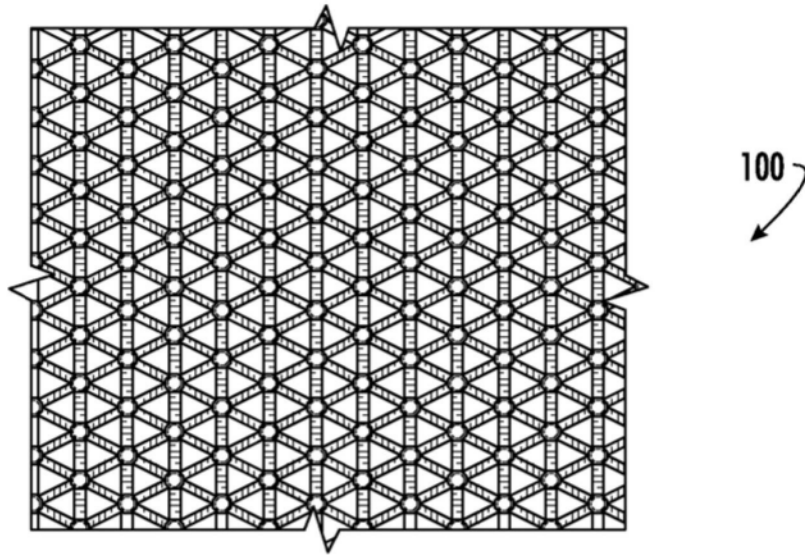


图10A

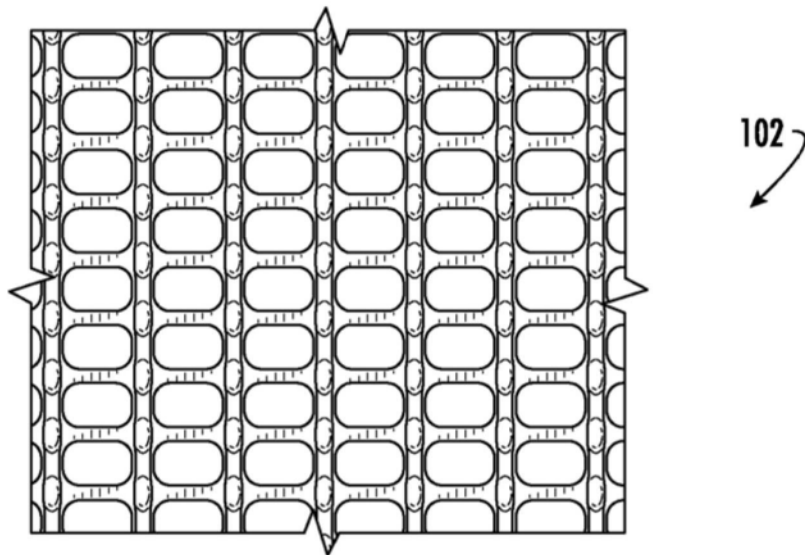


图10B

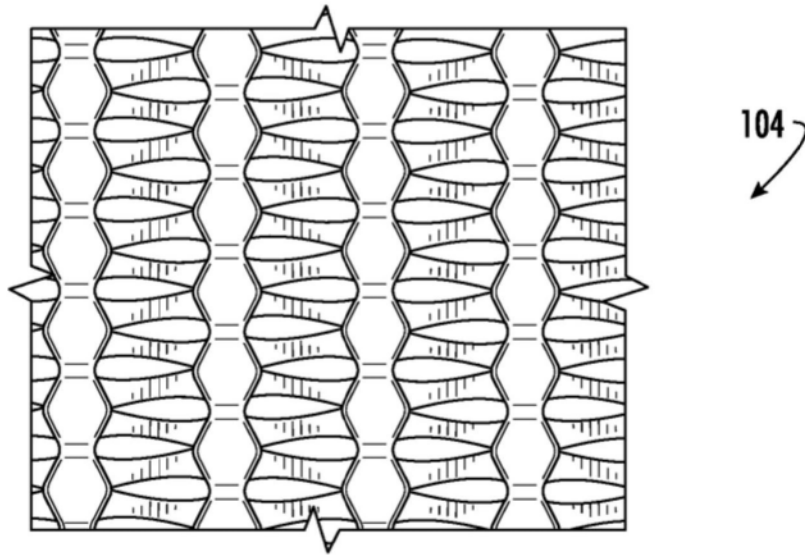


图10C

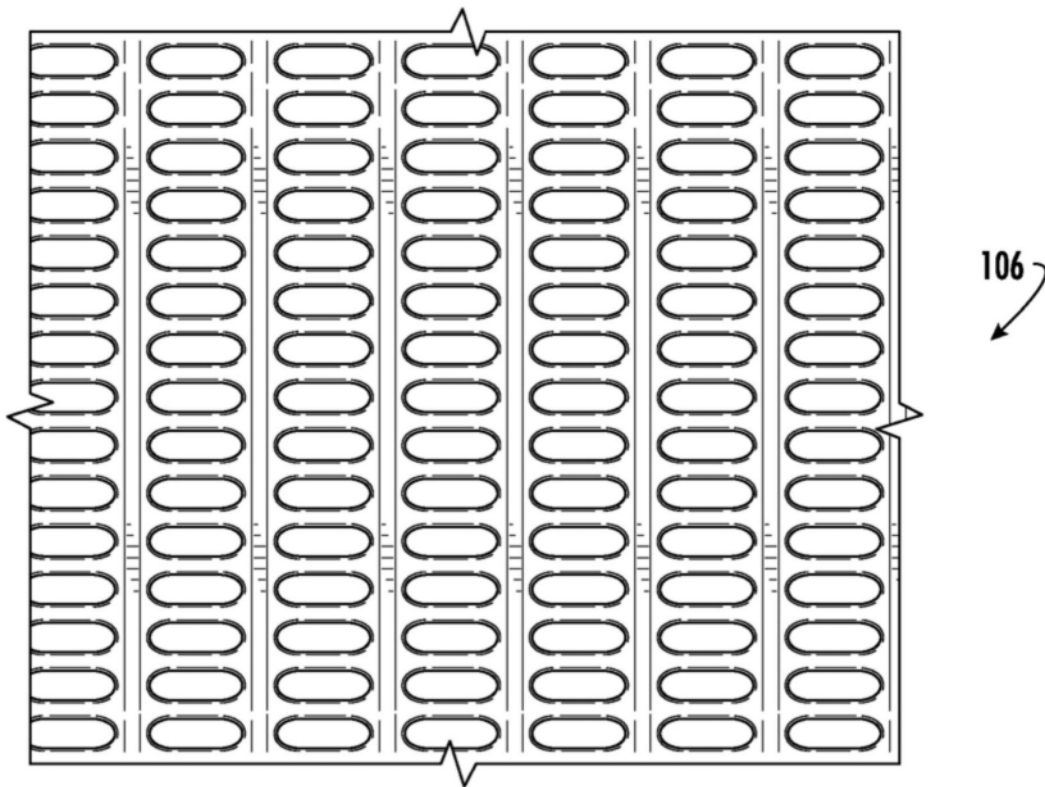


图10D

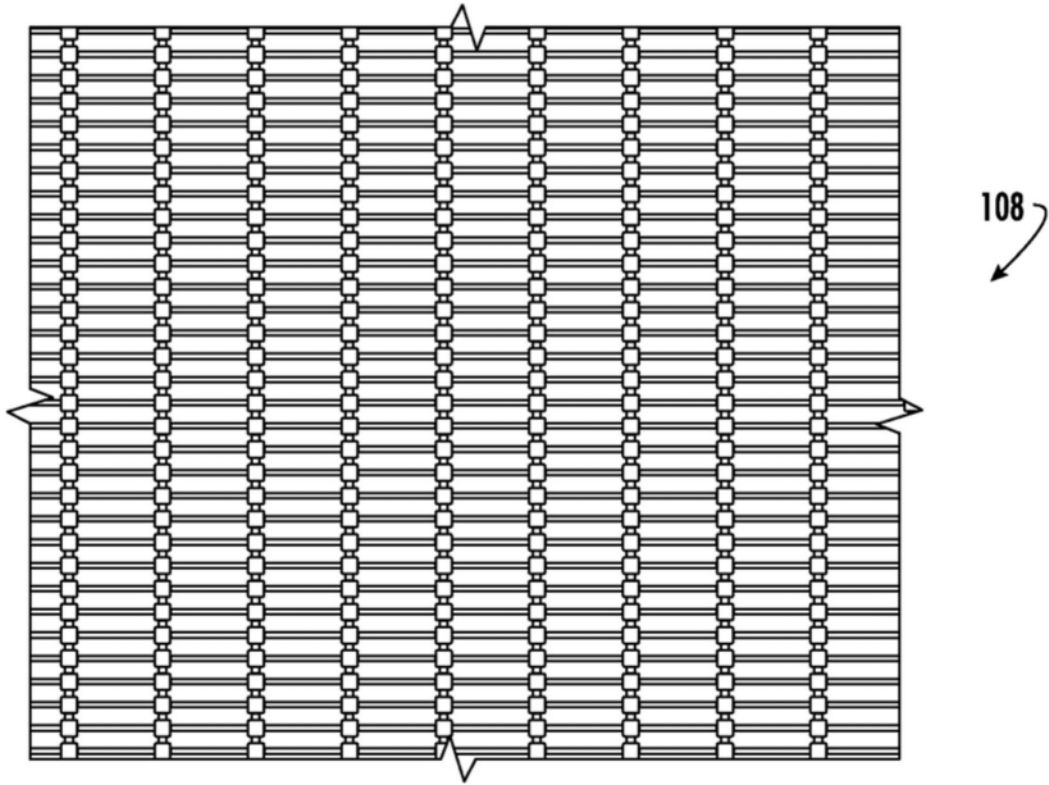


图10E

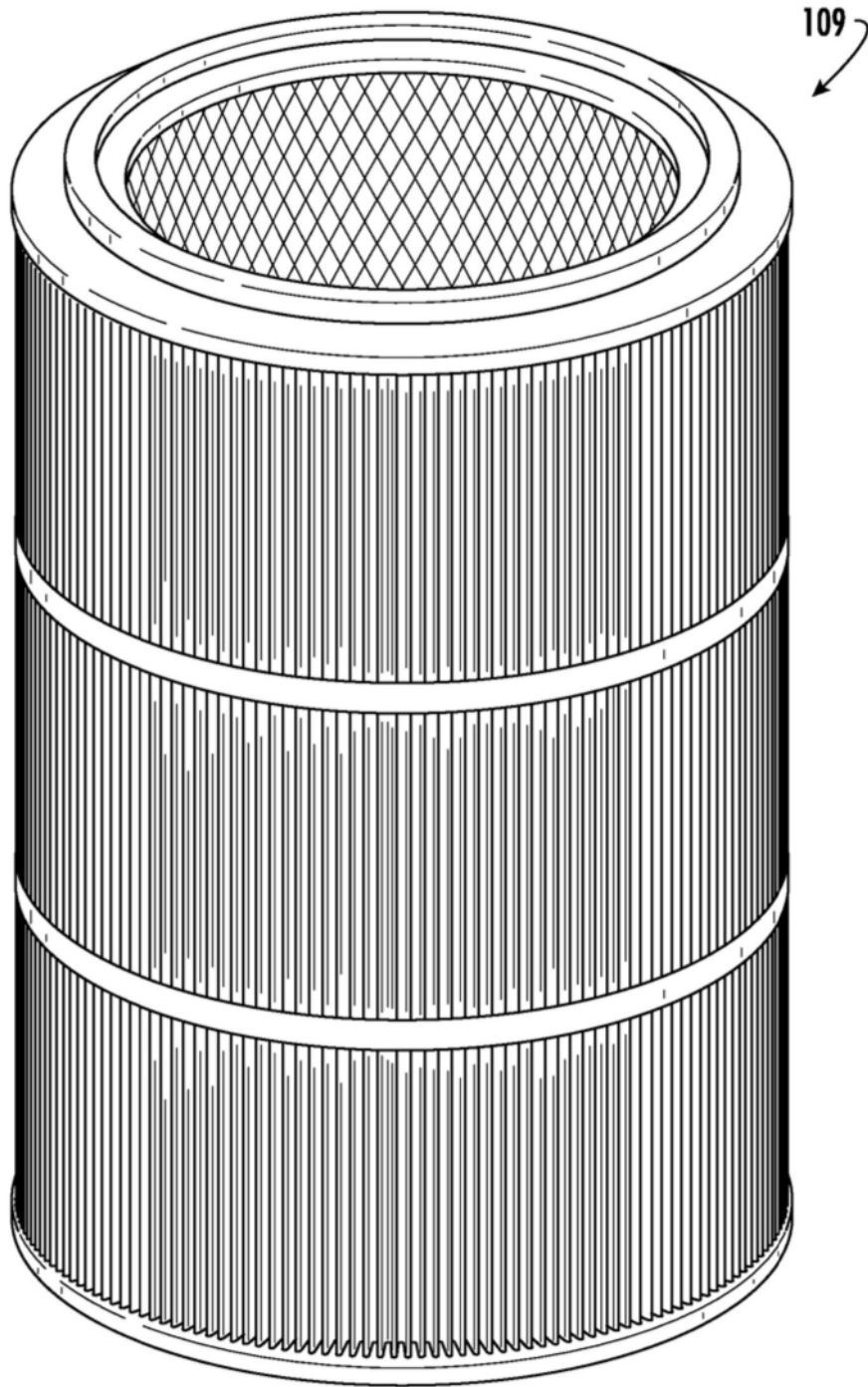


图11

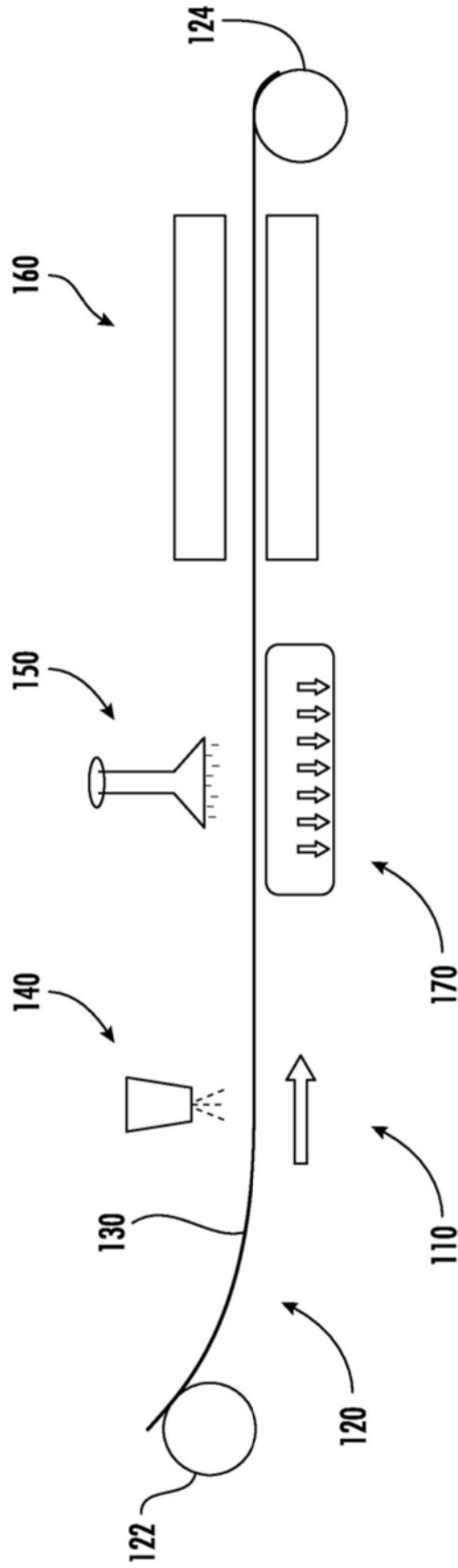


图12

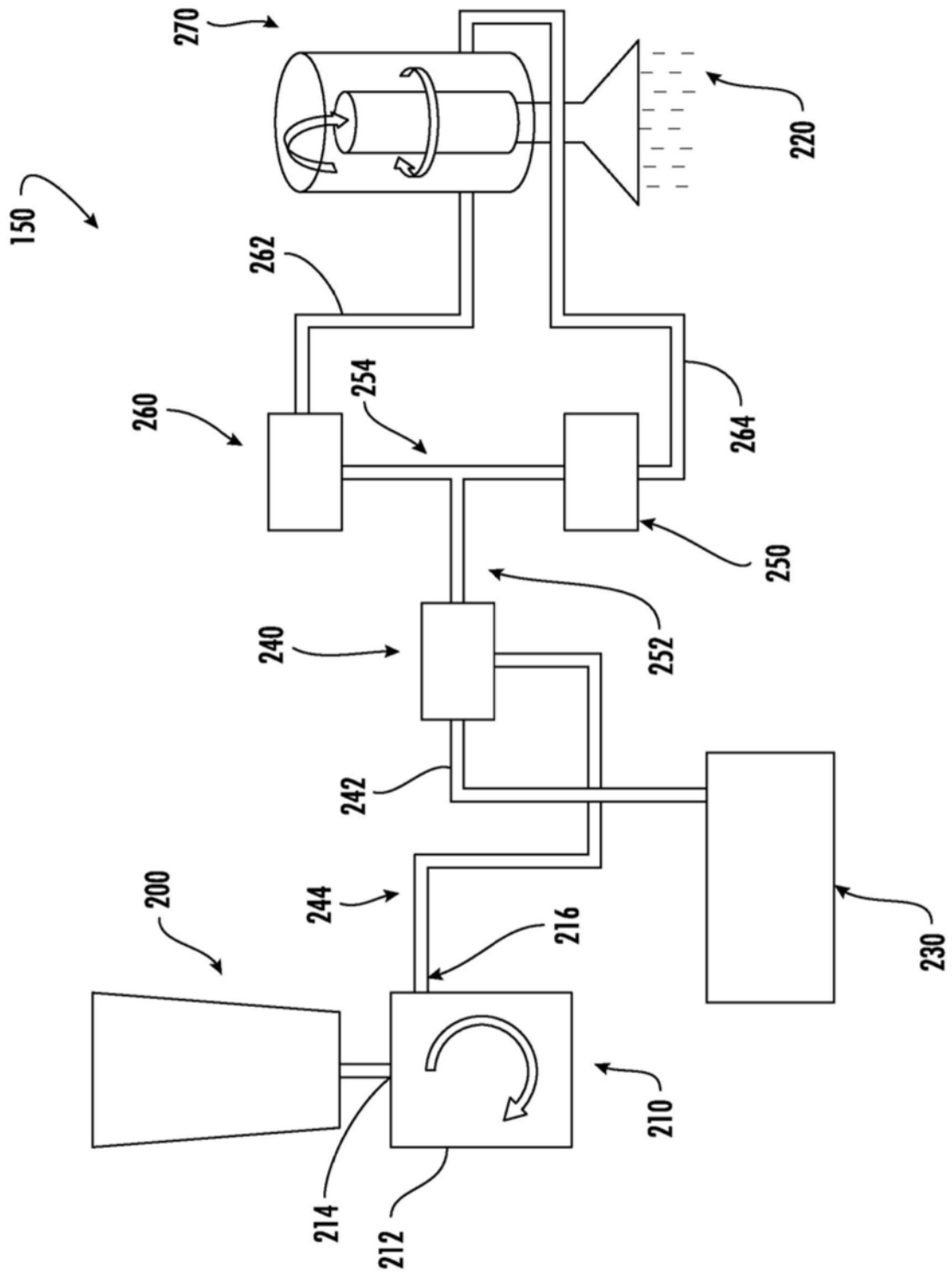


图13

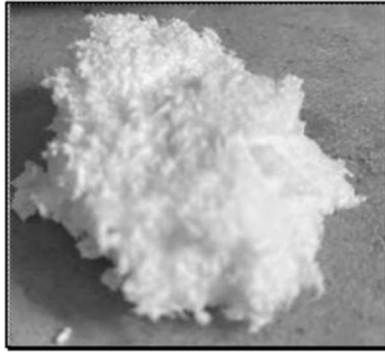


图14A



图14B

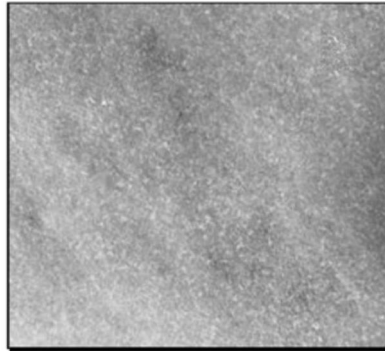


图14C

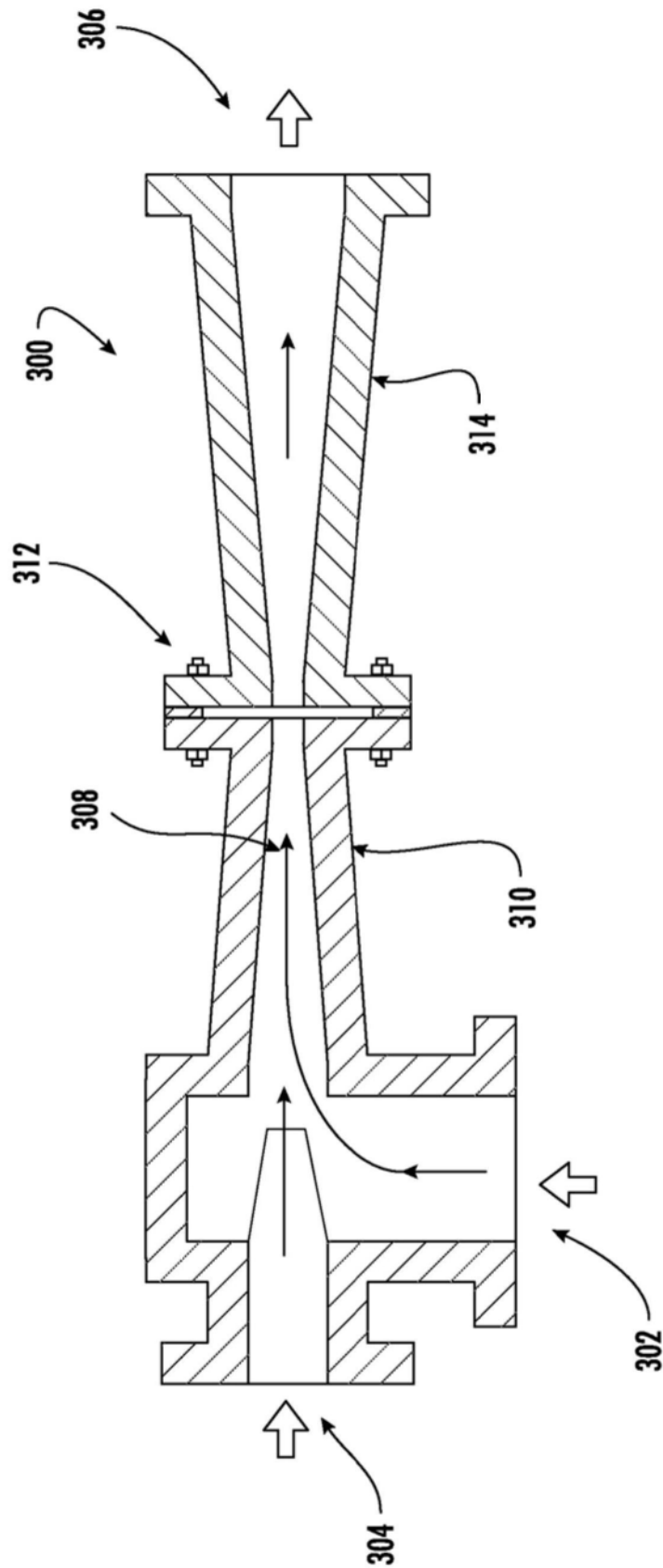


图15

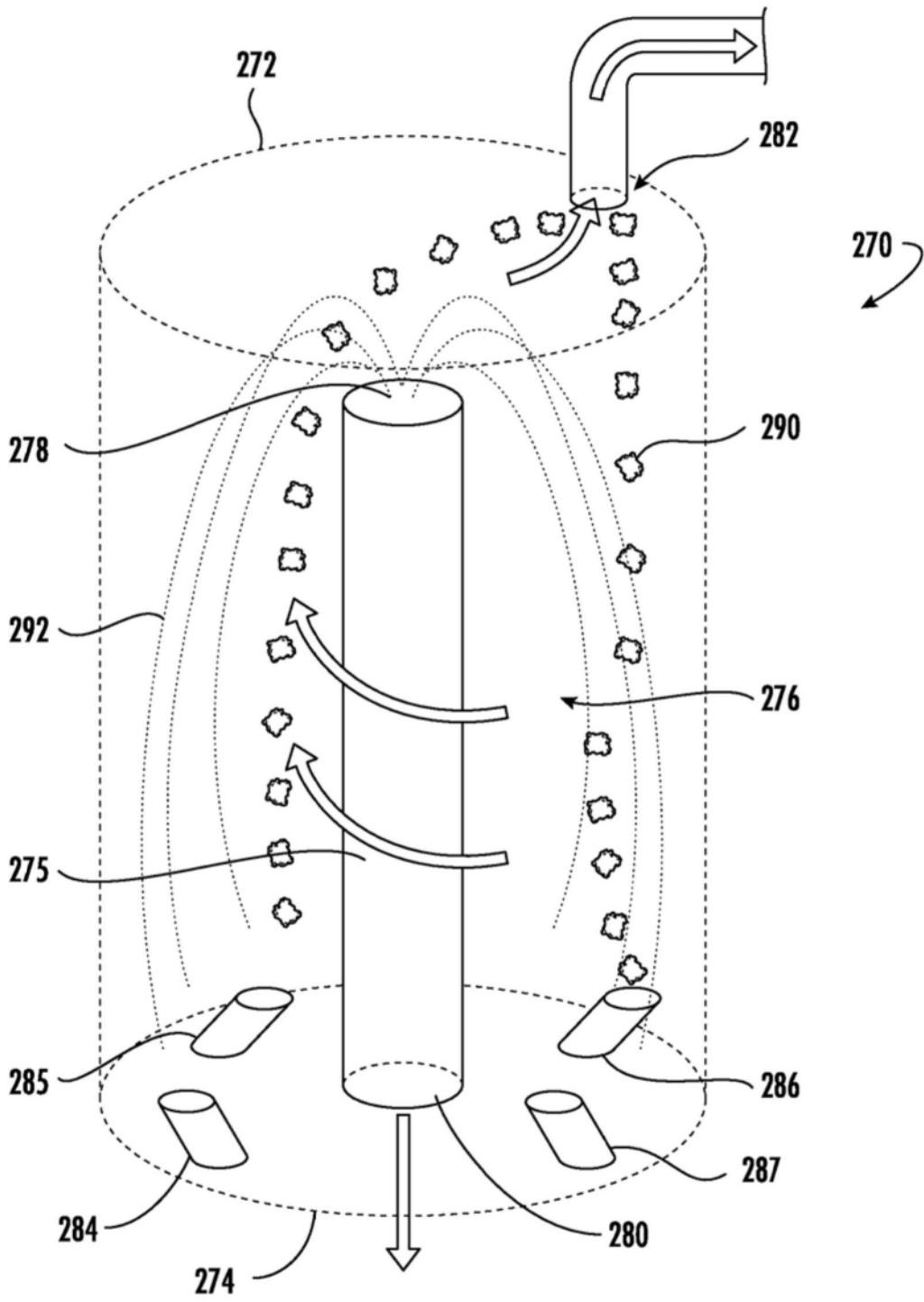


图16

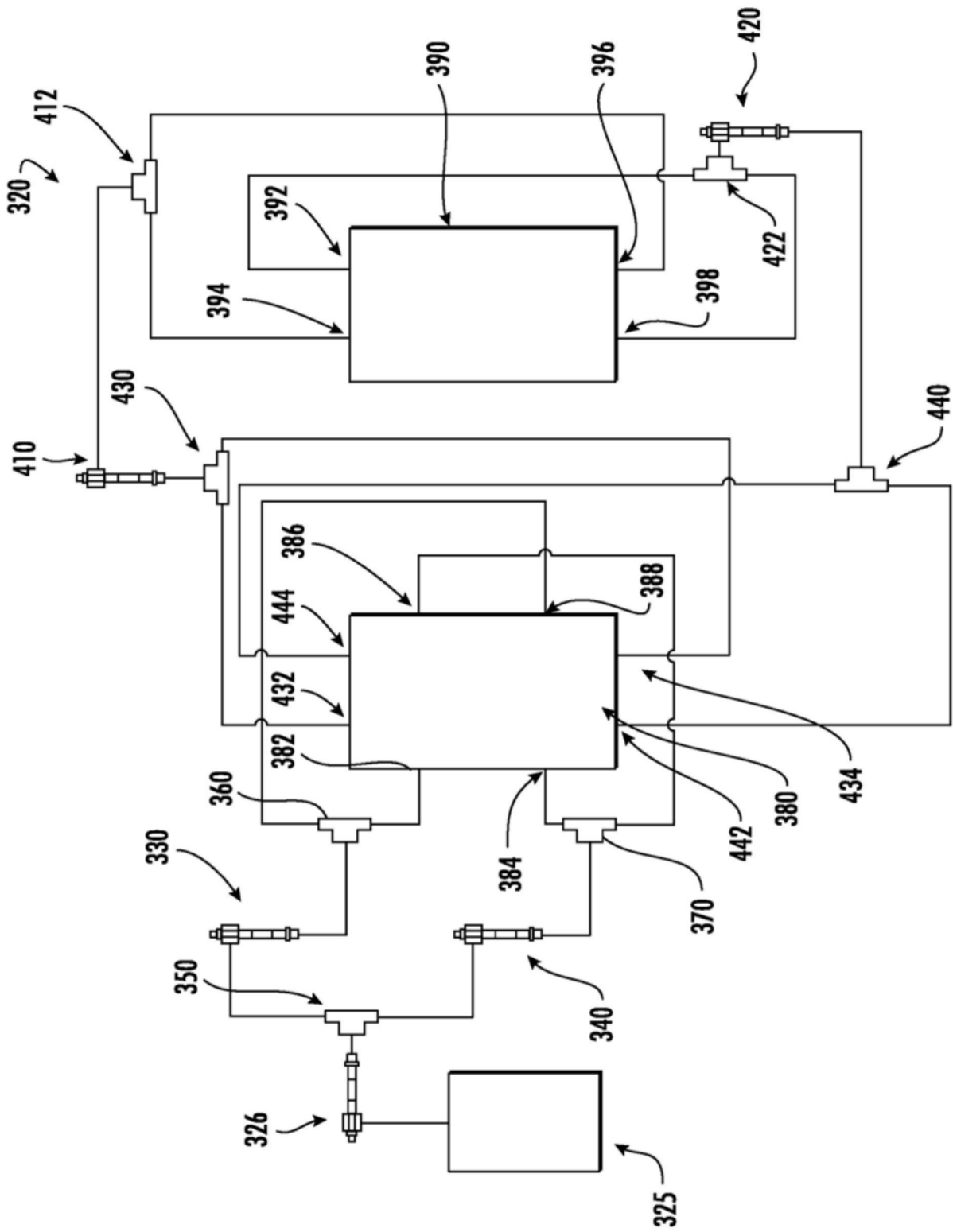


图17

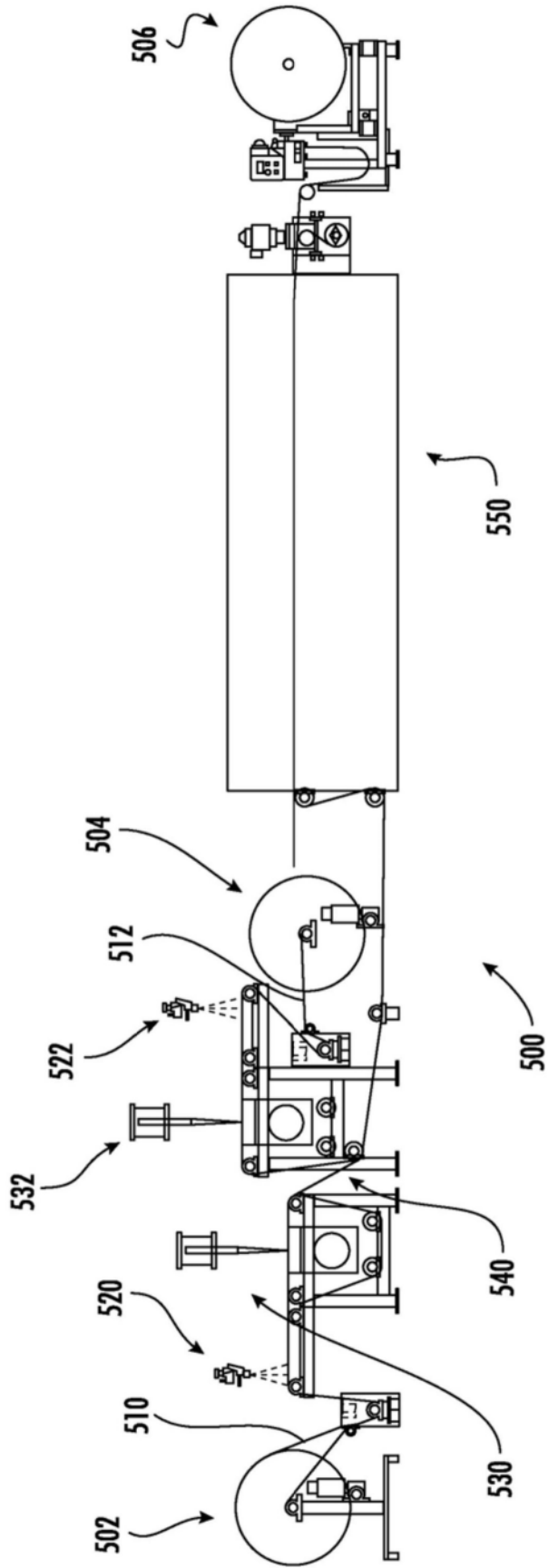


图18

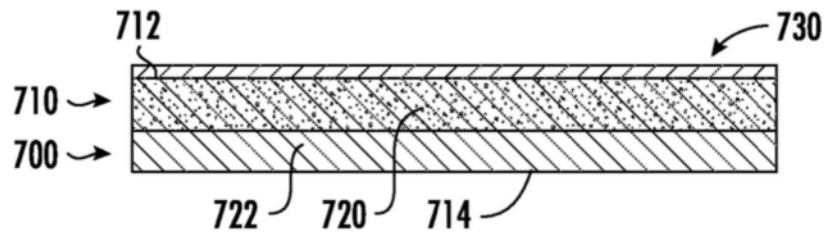


图19

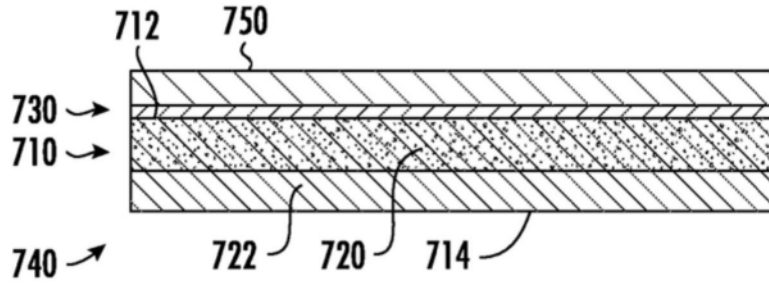


图20

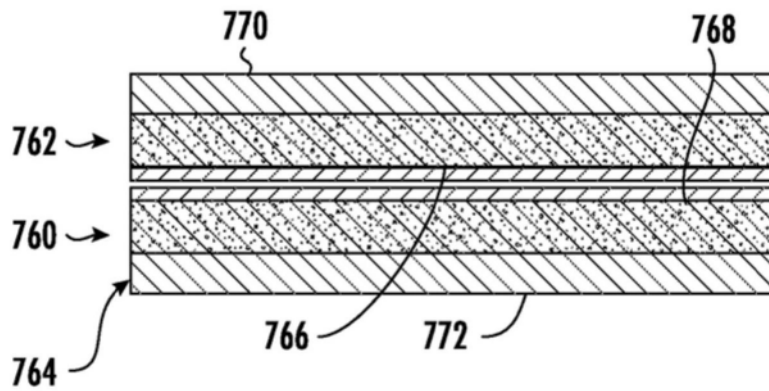


图21

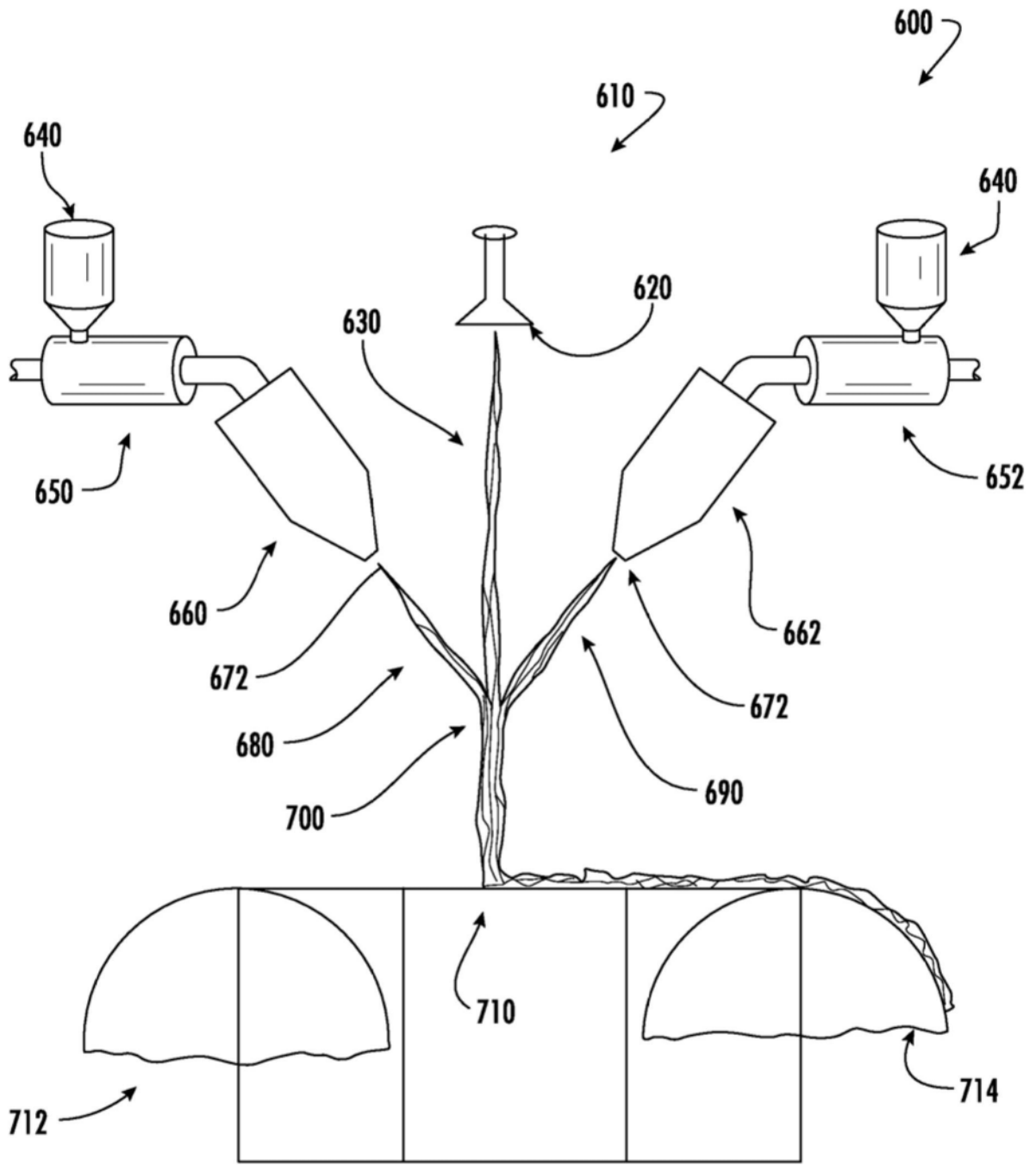


图22



图23A

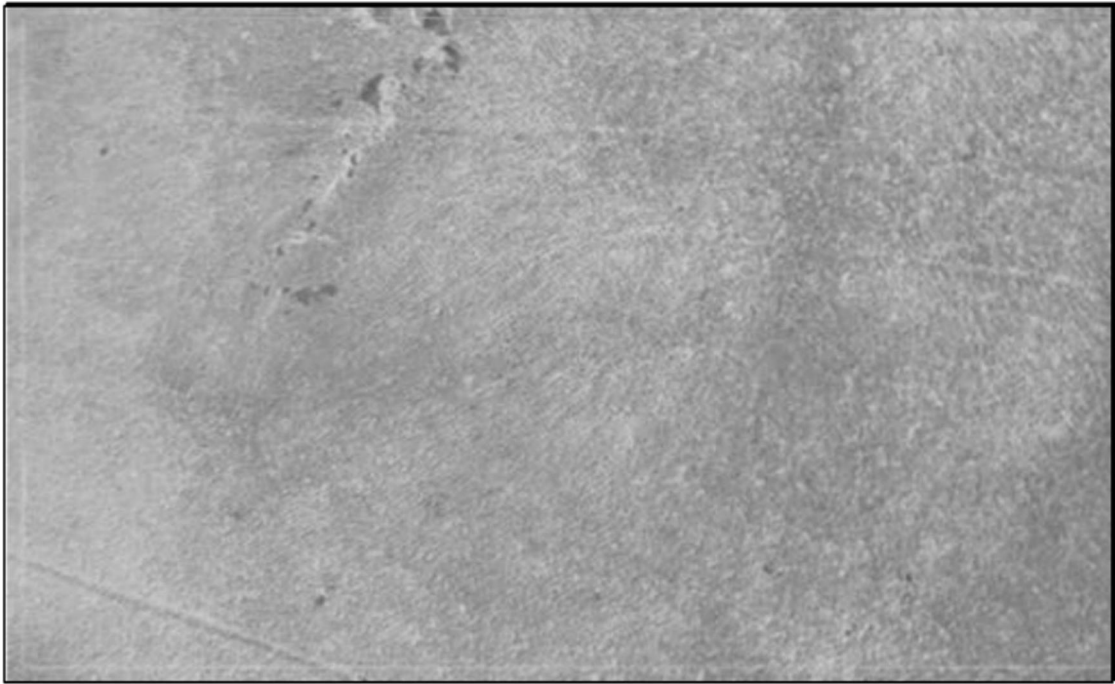


图23B

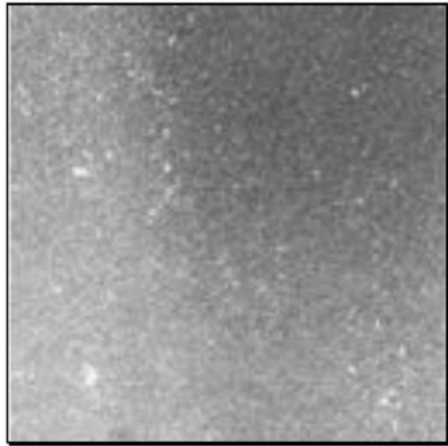


图24A



图24B