(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
B01D 39/08

(45) 공고일자 2005년06월20일
(11) 등록번호 10-0496233
(24) 등록일자 2005년06월10일

(21) 출원번호 10-2000-7003520
(22) 출원일자 2000년03월31일
번역문 제출일자 2000년03월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US1998/001439
국제출원일자 1998년01월26일
(65) 공개번호 10-2001-0024378
(43) 공개일자 2001년03월26일
(87) 국제공개번호 WO 1999/16532
국제공개일자 1999년04월08일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 인도네시아, 가나, 감비아, 기니 비사우, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/941,270 1997년10월01일 미국(US)

(73) 특허권자
미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자
라우시우알란디
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

존스마빈이
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

메이베티제트
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

(74) 대리인
김성기
나영환
신정건

심사관 : 좌승관

(54) 오일성 미스트 내성 일렉트릿 물품 및 필터

요약

본 발명의 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유하는 신규 일렉트릿 물품은 열자극 전도 특성 또는 이의 여과 특성으로 확인할 수 있다. 부직포 필터 웨브 및 호흡기와 같은 일렉트릿 물품은 우수한 오일성 미스트 적재 성능, 낮은 침투력 및 작은 압력 강하를 나타낸다. 일렉트릿 물품은 중합체와 화학식 I, II 및 III으로 구성된 군에서 선택된 플루오로케미칼 첨가제의 혼합물을 멜트 블로윙시켜 제조하는 것이 바람직하다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 일렉트릿 물품, 일렉트릿 필터, 일렉트릿 필터를 사용한 호흡기 및 기체로부터의 입자 제거, 특히 공기로부터의 에어로졸 제거에 사용되는 일렉트릿 필터의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 구체적으로 오일성 미스트(즉, 액체 에어로졸)의 존재하에 일렉트릿 안정성과 같은 개선된 특성을 보유하는 일렉트릿 필터에 관한 것이다.

배경기술

과학자 및 엔지니어들은 오랫동안 공기 필터의 여과 성능을 개선시키고자 하였다. 가장 효과적인 공기 필터의 일부는 일렉트릿 물품을 사용한 것이다. 일렉트릿 물품은 영구적이거나 또는 반영구적인 전기적 전하를 나타낸다. G.M.Sessler 등의 문헌[Electrets, Springer Verlag, 뉴욕, 1987] 참조. 연구진들은 필터에 사용하기 위한 일렉트릿 물품의 특성을 개선시키는 데 상당한 노력을 기울여 왔다. 개선된 일렉트릿 물품의 생산을 지향하는 방대한 연구에도 불구하고, 처리 변수의 효과는 잘 알려지지 않았으며, 일반적으로 처리 조건을 다양하게 했을 때의 효과는, 예측하기가 불가능하지는 않다고 해도, 상당히 어렵다.

일렉트릿 물품은 전하 안정성, 적재 성능, 내습성 및 오일에의 노출 등과 같은 특정 특성에 관한 요건을 만족해야 하는데, 이러한 특성들은 일반적으로 부직포 직물 및 직물 유사 재료에 무해하거나 또는 이로운 처리 단계에 의해서 상당한 영향을 받을 수 있다. 따라서, 광범위한 실험 데이타가 없으면 특정 처리 단계(예, 켄칭 단계)가 그 결과 생기는 생성물의 일렉트릿 특성에 영향을 미칠지 여부를 알기가 매우 어려운 경우가 종종 있다.

일렉트릿 필터 성능을 개선시키는 것으로 보고된 하나의 방법은 일렉트릿 섬유를 형성하는데 사용되는 중합체에 성능 증강 첨가제를 혼합하는 것이다. 예를 들어 미국 특허 제5,411,576호 및 제5,472,481호(Johns 등)에서는 중합체 및 용융 처리가능한 플루오로케미칼의 혼합물을 압출하여 미소섬유 웨브를 형성하고, 이어서 이를 어닐링한 후 코로나 처리하여 만들어진 일렉트릿 필터를 개시하고 있다. WO 96/26783(미국 특허 제5,645,627호에 해당)에서 Lifshutz 등은 중합체와 지방산 아미드 또는 플루오로케미칼 옥사졸리디논 플루오로케미칼의 혼합물을 압출하여 미소섬유 웨브를 형성하고, 이어서 이를 어닐링하고 코로나 처리하여 만든 일렉트릿 필터에 대하여 보고하였다.

일렉트릿 물품의 하전 특성을 개선시키는 기타 기법도 보고되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,588,537호에서 Klaase 등은 코로나 처리를 사용하여 일렉트릿 필터내로 전하를 주입하는 방법을 보고하였다. 미국 특허 제5,496,507호에서 Angadjivand 등은 부직포 미소섬유 웨브상에 수적을 충돌시키면 웨브에 전하가 부여된다는 것을 발견하였으며, WO 97/07272에서 Rousseau 등은 중합체 및 플루오로케미칼 또는 유기 트리아진 화합물의 혼합물을 압출시켜 미소섬유 웨브를 형성하고, 이 웨브를 수적과 충돌시켜 전하를 부여하여 만들고, 그 결과 수하전된 웨브 여과 성능이 개선된 일렉트릿 필터를 개시하고 있다.

미국 특허 제5,256,176호에서 Matsuura 등은 전기 전하를 가하는 교호적인 사이클에 일렉트릿을 노출시킨 다음 물품을 가열하여 안정한 일렉트릿을 제조하는 방법을 개시하고 있다. Matsuura 등은 오일성 미스트 적재 성능을 증강시키는 첨가제를 보유하는 일렉트릿은 설명하고 있지 않다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명은 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유하는 일렉트릿 물품을 제공한다(기타 성분은 하기에 개시된 바와 같이 첨가할 수 있다). 일렉트릿 물품은, 예컨대 섬유 또는 필름의 형태이거나, 또는 특히 필터로서 사용되는 경우 부직포 웨브의 형태일 수 있다. 본 발명자들은 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유하는 결정화도가 낮은 조성물이 우수한 특성을 보유한 일렉트릿 필터로 전환될 수 있기 때문에 특히 유용하다는 것을 발견하였다. 전술한 바와 같이, 결정화도가 낮은 조성물은 공정에 켄칭 단계를 도입하여 만들 수 있다.

켄칭 단계는 이 단계를 수행하지 않은 재료의 정렬도와 비교하여 재료의 정렬도(예, 결정화도)를 감소시킨다. 켄칭 단계는 소정의 형상으로 용융 재료를 전환시킴과 동시에 또는 직후에 수행한다. 일반적으로, 재료는 형틀 오리피스를 통해 압출한 다음 오리피스에서 방출된 직후에 (일반적으로 압출물에 냉각 유체를 가함으로써) 켄칭하여 성형한다.

또한, 본 발명은 중합체 및 성능 증강 첨가제를 포함하는 고유의 일렉트릿 물품을 제공한다. 이 물품은 TSDC 시험 절차 3으로 측정했을 때 1/2 높이에서의 폭이 약 30℃ 미만인 피크를 나타내는 열자극 방전 전류(TSDC) 스펙트럼을 보유한다. 이들 고유의 TSDC 스펙트럼 특징을 나타내는 일렉트릿 물품을 도입한 일렉트릿 필터는 놀랄만큼 우수한 여과 성능을 나타낼 수 있다.

본 발명은 일렉트릿 물품을 도입한 물품을 포함하며, 또한 본 발명의 일렉트릿 물품을 사용하여 기체로부터 미립자 고체 또는 액체 에어로졸을 제거하는 방법을 포함한다.

또한 본 발명은, 본 발명의 일렉트릿 물품을 사용하지 않고 유사하게 제작한 필터에서는 달성할 수 없는 우수한 특성을 나타내는 일렉트릿 필터를 제공한다. 이들 필터는 중합체 및 성능 증강 첨가제의 혼합물로부터 만든 섬유를 포함하며, 디옥틸프탈레이트(DOP) 액체 에어로졸 적재 성능이 우수하다. DOP 액체 에어로졸 적재 성능은 실시예 부분에서의 특정 시험으로 정해진다. 바람직한 필터는, 필터를 통한 작은 압력 강화를 나타내는 동시에, 증가된 오일성 미스트 적재 성능, 감소된 에어로졸 또는 입자의 침투성, 액체 에어로졸의 존재하의 전하 안정성을 나타낸다.

본 발명의 일렉트릿 물품은 안면 마스크와 같은 호흡기, 가정용 및 산업용 공기 조절 장치, 노(furnace), 공기 청정기, 진공 청소기, 의학용 배선 필터 및 공기 배선 필터, 및 컴퓨터 및 디스크 장치와 같은 전자 장치 및 자동차에서 공기 청정 시스템 등의 여러 여과 용도에 사용할 수 있다.

또한, 본 발명은 중합체 및 성능 증강 첨가제의 혼합물을 함유하는 일렉트릿 섬유를 포함하는 부직포 웨브; 및 사람에게 호흡기를 설치하기 위한 지지체 구조와 호흡기를 착용한 사람의 입 및 코에 맞도록 조절한 컵과 같은 부재를 포함하는 일렉트릿 필터 함유 호흡기로서, 상기 호흡기는 직업 안전 및 보건 국립 연구소의 액체 미립자에 대한 음압 호흡기를 시험하기 위한 미립자 필터 침투 절차(APRS-STP-0051-00)를 이용하여 시험하였을 때 Min@Chl이 400 ㎎ DOP 보다 크며, 이때 약 180 cm^2의 노출된 표면적을 가지거나, 또는 노출 표면적이 약 180 cm^2가 되도록 조정된 호흡기를 시험한다.

일렉트릿 필터를 제조하는데 유용한 중간 조성물도 본 발명에 포함된다. 중간 조성물은, 6~36°산란각 범위에서 전체 산란 강도에 대한 결정질 피크 강도의 비율을 측정하였을 때 결정화도 지수가 0.3 이하인 폴리프로필렌, 및 성능 증강 첨가제로 구성된 섬유의 부직포 웨브를 포함할 수 있다. 중간 조성물은 유기 중합체 90~99.8 중량%와 성능 증강 첨가제 0.2~10 중량%의 혼합물을 혼합 및 압출시켜 제조하며, 이 때 섬유는 멜트 블로윙 조건하에서 형틀을 통해 압출시키고 부직포 웨브로서 수거하며, 섬유는 수거하기 전에 켄칭시킨다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일렉트릿 필터 매체를 제조하는 공정을 예시한 플로우 차트이다.

도 2는 비켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터로부터 절취한 시료의 "챌린지에서의 최소값"(즉, DOP 침투율(%)이 최소 값에 도달했을 때 필터 웨브에 입사된 디옥틸프탈레이트(DOP)의 질량(㎎), 이하 "Min@Chl"이라 칭함) 대 어닐링전 시료의 결정화도 지수의 플롯을 나타내는 도면이다. 실시예 부분에 상세히 설명되는 바와 같이, 이 데이타는 필터에 대한 DOP 액체 에어로졸 상류 및 하류 농도를 측정하는 장치에서 DOP 액체 에어로졸에 필터 웨브를 노출시켜 얻었다. 침투율은 하류 에어로졸 농도를 상류 농도로 나눈 다음 100을 곱하여 계산한다.

도 3은 비켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터로부터 절취한 시료의 Min@Chl 대 어닐링 전의 시료의 결정화도 지수를 플롯한 도면이다.

도 4는 비켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터로부터 절취한 시료의 Min@Chl 대 어닐링 전의 시료의 결정화도 지수를 플롯한 도면이다.

도 5는 켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터 및 비켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터로부터 절취한 시료의 Min@Chl 대 어닐링 전의 시료의 결정화도 지수를 플롯한 도면이다.

도 6은 켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터 및 비켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터로부터 절취한 시료의 Min@Chl 대 어닐링 전의 시료의 결정화도 지수를 플롯한 도면이다.

도 7은 켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터 및 비켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터로부터 절취한 시료의 Min@Chl 대 어닐링 전의 시료의 결정화도 지수를 플롯한 도면이다.

도 8은 켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터 및 비켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터로부터 절취한 시료의 Min@Chl 대 어닐링 전의 시료의 결정화도 지수를 플롯한 도면이다.

도 9는 켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터 및 비켄칭, 어닐링시킨 일렉트릿 필터로부터 절취한 시료의 Min@Chl 대 어닐링 전의 시료의 결정화도 지수를 플롯한 도면이다.

도10은 본 발명의 일렉트릿 필터를 도입한 호흡기 또는 여과 안면 마스크(10)를 도시한다.

도 11은 호흡기 본체(17)의 단면도를 도시한다.

도 12는 1분 동안 100℃에서 2.5 kV/mm의 전기장에서 폴링시킨 비하전된 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유하는 웨브의 열자극 방전 전류(TSDC) 스펙트럼을 도시한다. 이 웨브는 4가지 처리 조건, 즉 a) 켄칭, 비어닐링, b) 비켄칭, 비어닐링, c) 켄칭, 어닐링, 및 d) 비켄칭, 어닐링을 사용하여 제조한다.

도 13a는 6개의 비어닐링되고 비하전된 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유하는 웨브 시료의 결정화도 지수 대 1 분 동안 100℃에서 2.5 kV/mm의 전기장에서 폴링된, 어닐링 후(하전시키지 않고) 시료의 전하 밀도를 도시한 도면이다.

도 13b는 6개의 어닐링되고 하전된 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유하는 웨브 시료의 DOP 적재 성능(Min@Chl에서) 대 1 분 동안 100℃에서 2.5 kV/mm의 전기장에서 폴링된, 어닐링 후(하전시키지 않고) 시료의 전하 밀도를 도시한 도면이다.

도 14는 성능 증강 첨가제 없이 비폴링된 중합체를 함유하는, 어닐링되고 코로나 하전된 웨브의 TSDC 스펙트럼을 나타낸다. 시료 a 및 b는 공정에서 켄칭시키는 반면, 시료 a' 및 b'는 켄칭시키지 않았다. A면은 양전류가 방전될 때 상부 전극과 접촉하는 웨브의 면이며, B면은 상부 전극과 접촉할 때 음전류를 방전하는 웨브의 반대 면이다.

도 15는 비폴링된 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유하는, 어닐링되고 코로나 하전된 웨브의 TSDC 스펙트럼을 나타낸다. 시료 a 및 b는 공정에서 켄칭시키는 반면, 시료 a' 및 b'는 켄칭시키지 않았다. A면은 상부 전극과 접촉시 도 14의 A면과 동일한 웨브의 면이며, B면은 이 웨브의 반대면이다.

도 16a는 a) 1분, b) 5분, c) 10분 및 d) 15분 동안 100 ℃에서 2.5 kV/mm의 전기장에서 폴링된, 켄칭된 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유하는 어닐링 및 코로나 하전된 웨브의 TSDC 스펙트럼을 도시한 도면이다.

도 16b는 a') 1분, b') 5분, c') 10분 및 d') 15분 동안 100 ℃에서 2.5 kV/mm의 전기장에서 폴링된, 비켄칭된 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유하는 어닐링 및 코로나 하전된 웨브의 TSDC 스펙트럼을 도시한 도면이다.

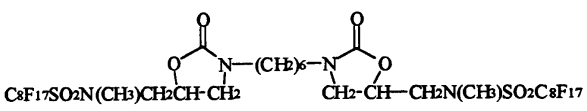
도 17은 전하 밀도 대 비켄칭, 어닐링, 코로나 하전된 중합체 및 성능 증강 첨가제 함유 웨브(고딕선)와 켄칭, 어닐링, 코로나 하전된 중합체 및 성능 증강 첨가제 함유 웨브(점선)에 대한 폴링 시간을 도시한 도면이다.

바람직한 양태들의 상세한 설명

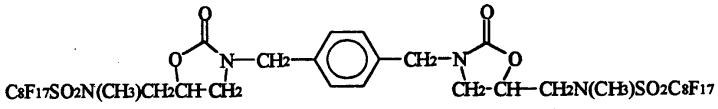
본 발명의 일렉트릿 물품은 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유한다. 중합체는 저항이 10^{14} ohm ×cm 이상, 더욱 바람직하게는 10^{16} ohm ×cm 이상인 비전도성 열가소성 수지일 수 있다. 중합체는 일시적이 아니거나, 또는 장기간 포집된 전하를 보유할 수 있는 가능출력을 가져야 한다. 중합체는 단독 중합체, 공중합체 또는 중합체 혼합물일 수 있다. 미국 특허 제4,588,537호의 Klaase 등이 보고한 바와 같이, 바람직한 중합체로는 폴리프로필렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 선형 저밀도 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트 및 폴리에스테르가 있다. 중합체의 주요 성분은 폴리프로필렌 고저항, 공기 여과에 유용한 직경을 보유한 멜트 블로운(melt-blown) 섬유를 형성하는 능력, 만족할 만한 전하 안정성, 소수성 및 내습성 때문에 폴리프로필렌이 바람직하다. 한편, 폴리프로필렌은 통상적으로는 소유성이 아니다. 본 발명의 일렉트릿 물품은 물품의 중량을 기준으로 90~99.8 중량%, 더욱 바람직하게는 95~99.5 중량%, 가장 바람직하게는 약 98~99 중량%의 중합체를 포함한다.

본 발명에 개시된 바와 같이, 성능 증강 첨가제는 일렉트릿 필터로 형성된 후에 일렉트릿 물품의 오일성 에어로졸 여과능을 개선시키는 첨가제이다. 오일성 에어로졸 여과능은 실시예 부분에 설명된 DOP 적재 시험으로 측정한다. 특정 성능 증강 첨가제는 미국 특허 제5,472,481호(Johns 등) 및 WO 97/07272(Rousseau 등)에 개시되어 있는 것들을 포함한다. 성능 증강 첨가제는 미국 특허 제5,025,052호(Crater 등)에 개시된 바와 같은 플루오로케미칼 옥사졸리디논, 플루오로케미칼 피페라진 및 퍼플루오로알코올의 스테아레이트 에스테르 등의 플루오로케미칼 첨가제를 포함한다. 일렉트릿 특성을 개선시키는데 있어서 입증된 효능의 견지에서, 성능 증강 첨가제는 바람직하게는 플루오로케미칼, 더욱 바람직하게는 플루오로케미칼 옥사졸리디논이다. 플루오로케미칼의 융점은 중합체의 융점보다 크고 압출 온도보다는 낮은 것이 바람직하다. 공정에서의 주의 사항으로서, 폴리프로필렌을 사용하는 경우 플루오로케미칼의 융점은 바람직하게는 약 160℃ 이상, 더욱 바람직하게는 160~290℃이다. 특히 바람직한 플루오로케미칼 첨가제로는 화학식 I, II 및 III으로 표시되는 미국 특허 제5,411,576호에 개시된 첨가제 A, B 및 C가 있다.

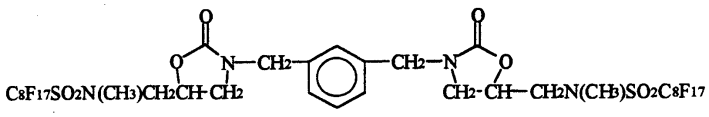
화학식 I



화학식 II



화학식 III



본 발명의 일렉트릿 물품은 물품 중량을 기준으로 성능 증강 첨가제를 약 0.2 내지 10 중량% 함유하는 것이 바람직하고, 약 0.5 내지 5.0 중량% 함유하는 것이 더 바람직하며, 약 1.0 내지 2.0 중량%를 함유하는 것이 가장 바람직하다.

중합체 및 성능 증강 첨가제는 이들을 용융시키기 전에 고형물로서 혼합할 수 있으나, 이 성분들은 별개로 용융시키고 액체로서 함께 혼합하는 것이 바람직하다. 한편, 중합체의 일부 및 플루오로케미칼 첨가제를 고형물로 혼합하고 용융시켜 비교적 플루오로케미칼이 풍부한 용융 혼합물을 형성한 다음, 비플루오로케미칼 함유 중합체와 배합할 수 있다.

용융된 혼합물은 피막 또는 섬유와 같이 목적하는 형태로 성형한다. 통상 용융된 혼합물은 형틀을 통해 압출 성형하나, 덜 바람직한 양태에서 혼합물은 정전기장에서의 인발(drawing)과 같은 또 다른 방법으로 성형할 수 있다(예컨대, 문헌[Y. Trouilhet, "New Method of Manufacturing Nonwovens By Electrostatic Laying,", Index 81 Congress Papers, Advances In Web Forming, European Disposables and Nonwovens Association, 암스테르담, 1981, 5, 5-7] 참조). 바람직한 압출 공정은 두 개의 압출기를 사용하는데, 이 공정에서는 플루오로케미칼 첨가제 약 10 내지 약 20 중량% 및 중합체 약 80 내지 약 90 중량%를 제1 압출기에서 혼합하고, 이 비교적 높은 플루오로케미칼 함량의 용융 혼합물은 용융 중합체(플루오로케미칼을 함유하지 않음)와 함께 제2 압출기로 공급되어 형틀 오리피스를 통해 압출되는 혼합물을 형성한다. 높은 플루오로케미칼 함량의 용융 혼합물은 형틀을 통해 용융 재료를 압출시키기 직전에 비플루오로케미칼 함유 중합체와 배합하는 것이 바람직하다. 이것은 플루오로케미칼이 고온에 노출되는 시간을 최소화한다. 압출중에 온도를 조절하여 목적하는 압출물 유동성을 제공하고 플루오로케미칼의 열분해를 피해야 한다. 상이한 압출기는 통상 상이한 온도 프로필을 요하고, 특정 계에 대해 압출 조건을 최적화하기 위해 일부 실험 장치가 필요할 수도 있다. 폴리프로필렌/플루오로케미칼 혼합물의 경우, 압출중의 온도는 약 290℃ 아래로 유지하여 플루오로케미칼의 열분해를 감소시키는 것이 바람직하다. 압출기를 사용하는 경우, 압출기는 보다 양호한 혼합을 위해 쌍 나사형인 것이 바람직하고, 워너 앤드 플라이더러(Werner & Pfleiderer) 또는 버스토프(Berstorff) 압출기와 같은 시판 압출기를 사용할 수도 있다.

용융 혼합물은 형틀을 통해 압출시키는 것이 바람직하고, 멜트 블로윙 조건하에 형틀을 통해 혼합물을 압출시키는 것이 더 바람직하다. 멜트 블로윙은 다수의 장점을 제공하는 것으로, 특히 부직 웨브를 생성시키는 것으로 알려져 있으며, 본 발명의 물품은 당업계에 널리 알려져 있는 멜트 블로윙 공정 및 장치를 사용하여 제조할 수 있다. 섬유 멜트 블로윙은 문헌[Van Wente, "Superfine Thermoplastic Fibers," Ind. Eng. Chem., vol. 48, pp.1342-46, (1956)]에 최초로 기재되었다. 일반적으로, 본 발명에서 멜트 블로윙은 재료가 형틀을 떠날 때 켄칭(냉각)되도록 변형한 통상의 절차를 사용하여 수행한다.

적합한 켄칭 기법으로는 물 분무, 휘발성 액체의 분무 또는 냉각 공기 또는 저온 기체(예컨대, 이산화탄소 또는 질소)와의 접촉법을 들 수 있다. 통상 냉각 유체(액체 또는 기체)를 형틀 오리피스의 약 5 ㎝의 직경내에 위치한 노즐로부터 분무한다. 형틀을 통해 압출되는 재료의 경우에, 냉각 유체는 재료가 형틀로부터 압출된 직후에(및 재료의 수집 직전에) 용융 압출물에 충돌한다. 예컨대, 멜트 블로운 섬유의 경우에, 용융 압출물은 부직 웨브의 형태로 수집되기 직전에 켄칭하여야 한다. 냉각 유체는 물이 바람직하다. 물은 수돗물일 수 있으나, 증류수 또는 탈이온수가 바람직하다.

켄칭 단계의 목적은 생성 물품에서 중합체 결정화를 최소화하는 것이다. 본원 발명자들은 켄칭된 재료로부터 제조된 일렉트릿 필터가 이어서 어닐링되고 하전될 때 예기치 않게 양호한 액체 에어로졸 여과 성능을 나타내는 것을 발견하였다. 켄칭 단계는 동일한 조건하에 압출된 켄칭되지 않은 중합체에 비해 중합체의 결정 함량을 감소시킨다. 켄칭된 재료는 x-선 회절로 측정할 때 낮은 결정화도를 가지는 것이 바람직하다. 켄칭된 재료내 중합체는 산란각 범위 6 내지 36도에 걸쳐 결정 피크 강도 대 총 산란 강도의 비로 측정할 때 결정화도 지수가 0.3 이하인 것이 바람직하고, 0.25 이하인 것이 더 바람직하며, 0.2 이하이면 더욱 더 바람직하고, 0.1 이하인 것이 가장 바람직하다. 따라서, 일렉트릿 필터를 제조하기 위한 바람직한 중간체 조성물은 유기 중합체 90 내지 99.8 중량%와 성능 증강 첨가제 0.2 내지 10 중량%의 혼합물을 혼합하고 압출시켜 제조하는데, 재료는 멜트 블로윙 조건하에 형틀을 통해 압출되어 부직 웨브로서 수집되는 섬유를 형성한다. 수집하기 전에 물 분무, 휘발성 액체에 분무 또는 냉각된 공기나 저온 기체(예컨대, 이산화탄소 또는 질소)와의 접촉법과 같은 냉각 방법으로 섬유를 켄칭한다.

켄칭 후에, 재료를 수집한다. 재료가 섬유 형태이면, 그것은 수집되고 절단되며 부직 웨브로 카딩된다. 멜트 블로운 섬유는 통상 회전 드럼 또는 이동 벨트상에서 부직 웨브로서 수집될 수 있다. 켄칭 및 수집 단계는 수집된 재료 상에 잔존하는 과량의 켄칭 유체(잔류 유체가 있다면, 그것은 통상 물임)가 없도록 수행하는 것이 바람직하다. 수집된 재료상에 잔존하는 유체는 보관 문제를 일으킬 수 있으며, 켄칭 유체를 제거하기 위해 어닐링 중에 추가로 가열할 필요가 있다. 따라서, 수집된 재료는 켄칭 유체 1 중량% 미만을 함유하는 것이 바람직하고, 잔류 켄칭 유체를 함유하지 않는 것이 더 바람직하다.

켄칭된 재료를 어닐링하여 오일성 미스트의 존재하에 정전하 안정성을 증가시킨다. 성능 증강 첨가제는 플루오로케미칼 같은 저에너지 표면을 제공하는 재료가 바람직하며, 어닐링 단계는 첨가제가 재료의 계면(예컨대, 중합체-공기 계면 및 결정상과 무정형 상 사이의 경계)으로 확산하기에 충분한 온도와 시간으로 수행한다. 일반적으로, 어닐링 온도가 높을 수록 시간은 더 짧아진다. 최종 생성물에 대해 바람직한 성질을 얻기 위해서는 폴리프로필렌 재료의 어닐링은 약 100℃ 이상에서 수행하여야 한다. 어닐링은 130 내지 155℃에서 약 2 내지 20분 동안 수행하는 것이 바람직하고; 약 140 내지 150℃에서 약 2 내지 10분 동안 수행하는 것이 더 바람직하며; 약 150℃에서 약 4.5분 동안 수행하는 것이 더욱 더 바람직하다. 어닐링은 웨브의 구조를 실질적으로 손상시키지 않는 조건하에서 수행하여야 한다. 폴리프로필렌 웨브의 경우, 약 155℃를 넘는 어닐링 온도는 재료가 손상될 수 있으므로 바람직하지 않다.

어닐링되지 않은 웨브는 일반적으로 허용 가능한 오일성 미스트 적재 성능을 나타내지 않는다. 비어닐링된 웨브는 통상 0의 Min@Chl을 나타낸다. 본원 발명자들은 어닐링된 웨브의 개선된 성능이 계면 면적의 증가 및/또는 안정한 전하 포집 부위의 개수의 증가로 인한 것일 수 있다고 가정한다. 따라서, 계면 면적을 증가시키는 또 다른 방법을 어닐링 대신에 사용할 수도 있다.

어닐링은 재료내 중합체의 결정화도를 증가시킨다. 어닐링은 재료의 강성 및 취성을 증가시키고, 신장성, 유연성 및 내인열성을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고, 유연성 및 내인열성의 감소는 본 발명의 목표가 일렉트릿 필터 성능을 향상시키는 것이기 때문에 무관하다.

켄칭의 실시 여부와 상관 없이 어닐링 단계는 통상 액체 에어로졸 내성 일렉트릿 필터 웨브의 제조에서 속도 결정 단계이다. 한 가지 양태에서, 웨브는 멜트 블로윙 공정에서 약 0.5 내지 1.4 lbs/hr/형틀의 인치의 속도로 성형된다.

본 발명의 방법은 또한 재료가 켄칭된 다음에 재료를 정전기적으로 하전시키는 단계를 포함한다. 본 발명에 유용한 정전기적 하전 방법의 예로는 미국 특허 Re 제30,782호(van Turnhout), Re 제31,285호(van Turnhout), 제5,401,446호(Tsai 등), 제4,375,718호(Wadsworth 등), 제4,588,537호(Klasse 등) 및 제4,592,815호(Nakao)에 기재된 것들이 있다. 일렉트릿 재료는 또한 수소 하전될 수도 있다(Angadjivand 등의 미국 특허 제5,496,507호 참조). 절단 섬유는 비유사 섬유와 함께 문지르거나 또는 흔들어서 트리보 하전시킬 수 있다(Brown 등의 미국 특허 제4,798,850호 참조). 하전 공정은 전술한 특허들중 일부에 개시된 바와 같이 재료를 코로나 방전 또는 펄스화된 고전압 처리를 포함하는 것이 바람직하다.

섬유는 시스-코어(sheath-core) 모양을 가질 수 있고, 그러한 경우, 시스는 상기 논의한 혼합물에서 기술한 바와 같이 성능 증강 첨가제를 함유하여야 한다. 압출물은 문헌[Davis, C.N., "The Separation of Airborne Dust and Particulates," Int. of Mech. Eng., London, Proceedings 1B, 1952]에 제시된 방법에 따라 계산할 때, 유효 직경이 약 5 내지 30 ㎛, 바람직하게는 약 6 내지 10 ㎛인 미소섬유 형태인 것이 좋다.

본 발명의 일렉트릿 물품은 TSDC 연구에 의해 특성 분석할 수 있다. TSDC에서, 시료는 두 전극 사이에 배치하고, 일정 속도로 가열하며, 시료로부터 방전된 전류는 전류계로 측정한다. TSDC는 널리 알려진 기법이다. 예컨대, 미국 특허 제5,256,176호, 문헌[Lavergne 등, "A Review of Thermo-Stimulated Current," IEEE Electrical Insulation Magazine, vol.9, no.2, 5-21, 1993 및 Chen 등, "Analysis of Thermally Stimulated Process," Pergamon Press, 1981] 참조. 시료로부터 방전된 전류는 시험하는 물품의 극성 및 전하 포집능의 함수이다. 하전된 물품은 직접 시험할 수 있다. 한편, 하전 및 비하전된 물품은 전기장에서 고온에서 먼저 폴링한 다음, "프리즈 인(freeze in)" 유도 편광에 대해 편광장을 사용하여 중합체의 유리 전이 온도(T_g) 이하로 신속히 냉각시킨다. 그 후 시료를 일정 속도로 가열하고 생성되는 방전 전류를 측정한다. 편광 공정에서, 전하 사출, 쌍극자 배열, 전하 재분포 또는 이들의 일부 조합이 발생할 수 있다.

열에 의해 자극된 방전 중에, 일렉트릿에 저장된 전하는 이동성으로 되고, 반대 기호의 전하를 사용한 재조합에 의해 대량 시료에서 또는 전극에서 중화된다. 이것은 그래프(TSDC 스펙트럼으로 명명함)상에 플로팅되는 온도의 함수로서 기록할 때 다수의 피크를 나타내는 외부 전류를 생성시킨다. 이들 피크의 모양 및 위치는 전하 포집 에너지 레벨 및 포집 부위의 물리적인 위치에 따라 달라진다.

다수의 연구자(예컨대, 문헌[Sessler 편집, "Electrets," Springer-Verlag, 1987 및 Van Turnhout, "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets," Elsevier Scientific Publishing Co., 1975] 참조)에 의해 밝혀진 바와 같이, 일렉트릿 전하는 통상 구조적인 이상, 예컨대, 불순물, 단량체 단위의 결함, 쇄의 불규칙성 등으로 저장된다. TSDC 피크의 폭은 일렉트릿에서의 전하 포집 레벨의 분포에 의해 영향을 받는다. 반결정질 중합체에서, 종종 전하는 상의 전도도의 차이로 인해 무정형-결정형 계면 근처에 축적되거나 고갈된다(맥스웰-와그너 효과). 이들 포집 부위는 통상 상이한 포집 에너지와 관련되는데, 여기서 연속적인 분포의 활성화 에너지가 예측되고 TSDC 피크가 넓은 피크로 중첩 및 병합될 것으로 예측된다.

하기 실시예에서 기술하는 일련의 TSDC 측정에서는, 놀랍게도 TSDC 스펙트럼의 다양한 특징이 우수한 오일성 미스트 적재 성능과 상관 관계가 있는 것으로 발견되었다. 우수한 성능과 관련된 TSDC 스펙트럼 특성은 바람직한 양태로 후술하는 특성을 포함한다.

바람직한 양태에서, 일렉트릿 필터 제조용 중간체 조성물은 TSDC 시험 절차 1(실시예에서 제시함)에 따라 시험할 때 전하 밀도가 약 1 평방미터당 10 마이크로쿨롱(μC/㎡)인 섬유의 부직 웹브를 포함하는 조성물이다.

또 다른 바람직한 양태에서, 일렉트릿 물품은 TSDC 시험 절차 2로 측정할 때, 물품의 용융 온도 약 15 내지 30℃, 더 바람직하게는 약 15 내지 25℃에서의 피크를 나타내는 TSDC 스펙트럼을 가진다. 중합체가 폴리프로필렌인 경우, TSDC는 약 130 내지 140℃에서 피크를 나타낸다.

또 하나의 바람직한 양태에서, TSDC 시험 절차 3으로 측정할 때, ½높이에서의 폭이 약 30℃ 미만, 보다 바람직하게는 약 25℃ 미만 및 더욱 바람직하게는 약 20℃ 미만인 피크를 나타내는 TSDC 스펙트럼을 가진다. 중합체가 폴리프로필렌인 경우에, 전술한 좁은 피크는 약 138 내지 142℃에서 최대치를 가진다.

또 다른 바람직한 양태에서, TSDC 시험 절차 4로 측정할 때, 일렉트릿 물품은 폴링(poling) 시간 1 내지 5분 및/또는 5 내지 10분에 걸쳐 전하 밀도의 증가를 나타낸다.

일렉트릿 물품은 섬유 형태일 수 있고, 다수의 이들 섬유는 일렉트릿 필터로 성형될 수 있다. 일렉트릿 필터는 지지 구조와 결합된 적어도 일부의 일렉트릿 섬유를 보유하는 부직 웨브의 형태를 취할 수 있다. 어느 경우에도, 일렉트릿 물품은 비일렉트릿 재료와 결합될 수 있다. 예컨대, 지지 구조는 비일렉트릿 섬유 또는 지지 비일렉트릿 부직 웨브일 수 있다. 일렉트릿 필터는 전기적으로 하전된 멜트 블로운 미소섬유를 보유하는 부직 일렉트릿 웨브가 바람직하다.

일렉트릿 필터 웨브는 또한 더 고질의 조밀도가 더 낮은 웨브를 제공하는 스테이플 섬유를 포함할 수 있다. 부직 웨브에 스테이플 섬유를 혼입시키는 방법은 Hauser의 미국 특허 제4,118,531호에 기재된 바와 같이 수행할 수 있다. 스테이플 섬유를 사용하는 경우, 웨브는 스테이플 섬유를 90 중량% 미만, 더 바람직하게는 70 중량% 미만으로 함유하는 것이 좋다. 단순성 및 최적 성능을 이유로, 일렉트릿 웨브는 일부 예에서는 멜트 블로운 섬유를 주성분으로 하고 스테이플 섬유를 함유하지 않는다.

일렉트릿 필터는 또한 알루미나 또는 활성탄과 같은 수착성(sorbent) 미립자를 함유할 수도 있다. 그 미립자를 필터에 첨가하여 필터를 통과하는 기류로부터 기체성 오염재료를 제거하는 것을 보조할 수 있다. 그러한 미립자 적재된 웨브는 예컨대, 미국 특허 제3,971,373호(Braun), 제4,100,324호(Anderson) 및 제4,429,001호(Kolpin 등)에 기재되어 있다. 미립자 재료를 첨가하는 경우, 웨브는 미립자 재료를 80 부피% 미만을 보유하는 것이 바람직하고, 60 부피% 미만을 보유하는 것이 더 바람직하다. 일렉트릿 필터가 기체성 오염재료를 제거할 필요가 없는 양태에서, 필터는 융융 팽창 필터만을 함유할 수 있다.

일렉트릿 필터를 성형하는데 사용되는 재료에는 전기 전도도를 증가시키거나 또는 물품이 정전하를 수용하여 유지하는 능력을 간섭할 수 있는 정전기 방지제와 같은 재료가 실질적으로 없는 것이 바람직하다. 또한, 일렉트릿 물품은 감마선에의 노출, UV 조사, 열분해, 산화 등과 같이 전기 전도도를 증가시킬 수 있는 불필요한 처리에 노출되어서는 안 된다. 따라서, 바람직한 양태에서, 일렉트릿 물품은 감마선 조사 또는 기타 이온화 조사에 노출시킬 필요 없이 제조 및 사용된다.

멜트 블로운 섬유로부터 제조된 일렉트릿 필터는 통상 기본 중량이 약 10 내지 500 g/㎡, 더 바람직하게는 약 10 내지 100 g/㎡이다. 너무 조밀한 필터는 하전시키기가 어려운 반면에, 너무 가볍거나 너무 얇은 필터는 부서지기 쉽거나 불충분한 여과 능력을 가질 수 있다. 다수의 용도에서 일렉트릿 필터는 두께가 약 0.25 내지 20 ㎜이고, 통상은 약 0.5 내지 2 ㎜이다. 상기 기본 중량 및 두께를 가진 일렉트릿 필터가 호흡기에 특히 유용하다.

본 발명의 필터는 초기 DOP 침투율이 5% 미만이고, 실시예에서 기술하는 DOP 필터 웨브 적재 시험 절차 1로 측정할 때 평균 Min@Chl이 200 ㎎ DOP보다 높고, 더 바람직하게는 400 ㎎ DOP보다 높다. 표 및 실시예들에서 사용하는 "평균"이란 말은 필터 웨브의 전체 폭을 가로질러 동일한 간격의 부품으로부터 절단된 4 내지 6개 시료로부터 측정한 것의 평균을 의미한다. 시료의 임의의 다른 세트의 경우, 평균은 문헌[Devore, "Probability and Statistics for Engineering and the Sciences," Brooks/Cole Publishing Co. (1987)]에 기재된 "t 시험"을 사용하여 표준편차 범위 1 이내에서 통계적으로 유의 수준의 평균을 측정하도록 선택하고 적재량 시험하는 시료의 적합한 수의 평균 Min@Chl 값으로 정의한다.

우수한 여과 성능은 평균화 작업 없이 별개로 취한 각각의 필터(이하, 단순히 "각 필터"로 언급함)의 Min@Chl이 500 ㎎ DOP보다 높고, 더 바람직하게는 약 600 ㎎ DOP보다 높으며, 더욱 바람직하게는 약 800 내지 1000 ㎎ DOP보다 높은 바람직한 본 발명의 필터에 의해 달성된다. 이들 필터는 실시예들에 기재된 적재 시험 절차 1의 방법에 따라 측정할 때, 압력 강하를 13 ㎜ H_2O 미만, 보다 바람직하게는 10 ㎜ H_2O 미만, 8 ㎜ H_2O 미만으로 나타내는 것이 좋다.

DOP 침투율은 통상 자동 필터 테스터(AFT)로 알려진 장치상에서 측정한다. 초기화 기간은 DOP 에어로졸이 필터에 도달하고 AFT에서 전자적 특성이 고정되는 데 필요하다. 초기 DOP 침투율은 시험 장치를 평형을 유지하면서 초기 노출, 통상 6 내지 40초 동안 웨브에 침투하는 DOP%를 나타낸다. 초기 DOP 침투율은 내장 프로그램을 사용하여 AFT에 의해 제공되는 최초 판독치이다. 본 발명의 필터는 적어도 검출 가능한 침투율(즉 실시예에서 기재한 AFT 장치에 대해 약 0.001%의 침투율)을 가진다.

호흡기에서, 섬유성 일렉트릿 웨브는 특이적 형상을 하거나 내장될 수 있는데, 예컨대, 성형되거나 접혀진 반면 마스크 형태, 대체 가능한 카트리지 또는 카니스터용 필터 부재의 형태 또는 프리필터 형태를 가질 수 있다.

본 발명의 호흡기(10)의 예는 도 10 및 11에 도시되어 있다. 호흡기의 마스크 본체(17)는 구부러진 반구형을 가지거나 목적에 따라 기타 모양을 취할 수도 있다(예컨대, 미국 특허 제5,307,796호 및 제4,827,924호 참조). 호흡기(10)에서, 일렉트릿 필터(15)는 커버 웨브(11)와 내부 성형층(16) 사이에 끼워져 있다. 성형층(16)은 마스크에 대한 구조와 여과층(18)에 대한 지지체를 제공한다. 성형층(16)은 여과층(18)의 내부 및/또는 외부에 위치할 수 있고, 예컨대, 열에 의해 결합할 수 있는 섬유의 부직 웨브로부터 컵 모양 구조로 성형될 수 있다. 성형층은 공지의 절차(예컨대, 미국 특허 제5,307,796호 참조)에 따라 성형할 수 있다. 성형층(들)은 통상 금형내에서 가열할 때 성형층이 금형의 모양을 따르고 실온으로 냉각될 때 이 모양을 보유하도록 더 낮은 융점의 재료의 시스로 둘러싸인 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 고융점 재료의 코어를 가진 이성분 섬유로 제조된다. 필터층과 같은 또 다른 층과 함께 압착될 때, 저융점의 시스 재료는 층들을 함께 결합시키는 작용을 할 수도 있다. 안면 마스크를 착용자의 안면에 아늑하게 유지하기 위해서, 마스크 본체는 거기에 부착된 스트랩(12), 타이 스트링, 마스크 장구 등을 가질 수 있다. 알루미늄과 같은 금속의 휘기 쉬운 연질 밴드(13)가 마스크 본체(17)상에 구비되어 착용자의 코에 목적하는 착용 관계로 안면 마스크를 유지하게 하는 모양을 가질 수 있다(예컨대, 미국 특허 제5,558,089호 참조). 호흡기는 또한 부가의 층, 밸브(예컨대, 미국 특허 제5,509,436호 참조), 성형된 안면 피스 등과 같은 부가의 모양을 가질 수 있다. 본 발명의 개선된 일렉트릿 필터를 도입할 수 있는 호흡기의 예로는 미국 특허 제4,536,440호, 제4,827,924호, 제5,325,892호, 제4,807,619호, 제4,886,058호 및 미국 특허 출원 제 08/079,234호에 기재된 것들을 들 수 있다.

표면적이 약 180 ㎠인 본 발명의 호흡기는 액체 미립자에 대한 음압 호흡기를 시험하는 직업 안전 및 보건 국립 연구소(NIOSH) 미립자 필터 침투 절차(NIOSH 안전 연구 분과, 웨스트버지니아주 모건타운 소재, 절차 APRS-STP-0051-00, 1995.05.31)를 사용하여 시험할 때, 400 ㎎ DOP보다 큰 Min@Chl을 나타내는 것이 바람직하고, 600 ㎎ DOP보다 더 큰 Min@Chl을 나타내는 것이 더 바람직하다. 호흡기는 5% 미만의 초기 DOP 침투율을 나타내는 것이 바람직하다. 상기 절차에 따라 시험되는 호흡기는 압력 강하를 13 ㎜ H_2O 미만으로 나타내는 것이 바람직하고, 10 ㎜ H_2O 미만으로 나타내는 것이 더 바람직하며, 8 ㎜ H_2O 미만으로 나타내는 것이 더욱 더 바람직하다. 노출된 표면적을 180 ㎠로 감소시킴으로써 상기 표준에 따라 더 큰 표면적의 호흡기를 시험한다. 홀더를 총 노출 면적이 약 180 ㎠인 여러 가지 호흡기에 적합하게 하여 상기 표준에 따라 더 작은 호흡기를 시험한다.

표면적이 약 150 ㎠인 본 발명의 필터 부재는 NIOSH 절차 APRS-STP-0051-00을 사용하여 시험할 때 300 ㎎ DOP보다 큰 Min@Chl을 나타내는 것이 바람직하고, 450 ㎎ DOP보다 더 큰 Min@Chl을 나타내는 것이 더 바람직하다. 호흡기상에 짝으로서 사용되는 필터는 그 쌍의 단일 필터를 사용하여 시험한다. 상기 절차에 따라 시험되는 필터는 5% 미만의 초기 DOP 침투율을 나타내는 것이 바람직하다. 필터는 압력 강하를 13 ㎜ H_2O 미만으로 나타내는 것이 바람직하고, 10 ㎜ H_2O 미만으로 나타내는 것이 더 바람직하며, 8 ㎜ H_2O 미만으로 나타내는 것이 더욱 더 바람직하다.

표면적이 약 65 ㎠인 본 발명의 프리필터는 NIOSH 절차 APRS-STP-0051-00을 사용하여 시험할 때 170 ㎎ DOP보다 큰 Min@Chl을 나타내는 것이 바람직하고, 255 ㎎ DOP보다 더 큰 Min@Chl을 나타내는 것이 더 바람직하다. 호흡기상에 짝으로서 사용되는 프리필터는 그 쌍의 단일 필터를 사용하여 시험한다. 프리필터는 5% 미만의 초기 DOP 침투율을 나타내는 것이 바람직하다. 상기 절차에 따라 시험되는 프리필터는 압력 강하를 17 ㎜ H_2O 미만으로 나타내는 것이 바람직하고, 14 ㎜ H_2O 미만으로 나타내는 것이 더 바람직하며, 12 ㎜ H_2O 미만으로 나타내는 것이 더욱 더 바람직하다.

일반 시료 조제 및 시험

웨브의 압출

다음의 설명은 중합체 및 성능 증강 첨가제를 함유하는 일렉트릿 물품의 제조 방법의 특히 바람직한 양태를 예시하는 것이다. 이들 실시예의 물품은 멜트 블로윙 조건하에 압출되고 수집되어 팽창된 미소섬유(BMF) 웨브를 형성하는 플루오로케미칼과 폴리프로필렌의 혼합물로부터 제조된 부직 필터 웨브이다. 플루오로케미칼 용융물 첨가제는 폴리프로필렌을 따라 한쌍의 나사 압출기의 스로트내로 공급되어 플루오로케미칼 약 11 중량%를 함유하는 용융물류를 제조하였다. 대량의 폴리프로필렌을 제2 쌍나사 압출기의 스로트에 첨가하였다. 일부 경우에는 과산화물을 계량해 넣어서 점도를 감소시켰다. 플루오로케미칼 보유 압출기의 배출물을 총 배출량이 플루오로케미칼 용융 첨가물 약 1.1 중량%가 되도록 하는 속도로 폴리프로필렌 함유 압출기내로 펌핑하였다.

플루오로케미칼 용융 첨가물을 함유하는 용융물류의 온도는 모든 지점에서 290℃ 아래로 유지되었다. 웨브 자체는 천공된 오리피스 형틀을 사용한 것을 제외하고는 Van Wente 등의 문헌에 기재된 것과 유사한 통상의 방법으로 제조하였다.

켄칭

두 가지 켄칭 방법을 사용하였는데, 이들을 아래에서 설명한다.

방법 A

4 인치의 간격으로 이격된 유니젯 스프레이 노즐 팁 번호 9501을 가진 13개의 개개의 플랫 팬 노즐을 보유하는 분무용 막대를 형틀 전면으로부터 0.75 인치 거리이고 형틀을 떠나는 용융 중합체류의 2.5 인치 아래에 장착하였다. 각 노즐을 횡단 웨브 방향으로부터 10°회전시켜 수적의 팬이 서로 간섭하지 않고 수압을 균일한 분무를 유지하는 최소 레벨로 조절하였다.

방법 B

뉴저지주 펜소켄 소재의 소닉 인바이런먼털 코포레이션에서 시판되는 15개의 모델 번호 SDC 035 분무 노즐을 가진 소닉 스프레이 시스템 분무용 막대를 형틀 단부의 중앙선 아래로 약 7 인치 및 흐름 아래 약 1 인치 위치에 장착하였다. 기압은 50 파운드/평방인치(psi)로 맞추고, 수압은 30 psi에 맞추었다. 수류 미터는 달리 특정하지 않는한 각 노즐이 30 ㎖/분의 물을 전달하도록 조정하였다. 각 노즐은 원추형의 수적을 형틀을 떠나는 용융 중합체류로 전달하였다.

어닐링

압출된 웨브는 오븐내 체류 시간이 약 4.5분이 되도록 하는 속도로 평균 온도 약 150℃로 가열된 오븐을 통해 통과시켜서 추가로 처리하였다. 이러한 어닐링 공정은 중합체의 추가 결정화를 야기하며 플루오로케미칼 용융 첨가물이 섬유의 계면으로 확산되도록 한다.

하전

어닐링 후에, 30개의 선형 횡단웨브 코로나 공급원과 코로나 전류 2.6×10^{-3} mA/코로나 공급원 길이 ㎝ 및 체류 시간 약 15초인 접지 전극 사이에 제공되는 고전압 전기장을 사용하여 코로나 하전에 의해 웨브를 추가로 처리하였다.

웨브 규격

직경 10 ㎝의 디스크상에 230g의 추를 사용하여 ASTM D1777-64에 따라 웨브의 두께를 측정하였다. 압력 강하는 ASTM F778에 따라 측정할 수 있다. 기본 중량은 직경 5.25 인치(13.3 ㎝)의 디스크의 중량으로부터 계산하였다.

DOP 적재 시험

디옥틸프탈레이트(DOP) 적재량 측정은 조절된 DOP 에어로졸에 지속적으로 노출시키는 중에 시료를 통한 DOP 에어로졸의 침투를 점검함으로써 수행하였다. DOP 에어로졸에 적합하게 된 자동 필터 테스터(AFT) 모델 #8110 또는 #8130(미네소타 세인트폴 소재의 TSI 인코포레이티드에서 시판됨)을 사용하여 측정하였다.

DOP 침투율%은 다음과 같이 정의된다:

DOP 침투율(%) = 100(하류의 DOP 농도/상류의 DOP 농도).

여기서, 상류 및 하류의 농도는 광의 산란에 의해 측정하고, DOP 침투율은 AFT에 의해 자동으로 계산하였다. 8110 및 8130 AFT 장치에 의해 생성된 DOP 에어로졸은 표준 필터로 측정할 때 명목상 입방 미터당 100 ㎎의 상류 농도를 갖는 0.3 ㎛의 질량 중앙 직경을 가진 단일 분산상이었다. 시험한 시료는 모두 에어로졸 이온화기를 끈 상태로 필터 웨브 시료를 통해 분당 85 리터(LPM)의 유속으로 시험하였다.

DOP 필터 웨브 적재 시험 절차 1

DOP 에어로졸에 대해 적합하게 된 AFT 모델 #8110을 사용하여 측정하였다. 압출된 웨브를 절단하여 직경 6.75 인치(17.15 ㎝)의 디스크로 만들었다. 두 개의디스크를 서로의 상부에 직접 적층시키고, 직경 6.0 인치(15.2 ㎝)의 원이 에어로졸에 노출되도록 시료 홀더에 디스크를 장착하였다. 면속도는 1초당 7.77 ㎝(cm/초)였다.

시료를 계량하여 시료 홀더 내로 삽입하였다. 각 시험은 연속된 DOP 에어로졸 노출에 의해 DOP 침투율이 명백하게 증가하는 경향이 있을 때까지 또는 적어도 DOP 200 ㎎에 노출될 때까지 계속하였다. DOP 침투율 및 상응하는 압력 강하 데이타는 이들이 저장되는 부착 컴퓨터에 전달되었다. DOP 적재 시험의 종료 후에, 적재된 시료를 다시 계량하여 섬유 웨브 시료 상에 수집된 DOP 양을 점검하였다. 이것은 섬유 웨브 상에 입사하는 측정된 DOP 농도 및 웨브를 통한 측정된 에어로졸 유속으로부터 외삽된 DOP 노출의 비교 검토 자료로서 이용하였다.

산출된 적재 데이타는 스프레드 시트내로 도입하여 챌린지에서의 최소치 (Min@Chl)를 계산하였다. Min@Chl는 DOP 침투율이 그 최소값에 도달하는 지점에서 필터 웨브 상에 입사된 DOP의 질량(즉, 시료상의 DOP 및 시료를 통한 DOP의 질량) 또는 총 DOP 챌린지로 정의한다. 이 Min@Chl을 사용하여 DOP 적재에 대한 웨브의 성능을 특성 분석하는데, Min@Chl이 높을 수록 DOP 적재 성능이 더 양호하였다.

DOP 필터 웨브 적재 시험 절차 2

절차 2는 시료들을 직경 5.25 인치(13.34 ㎝)로 절단하고 노출된 직경 4.5 인치(11.4 ㎝)의 원을 남기는 시료 홀더에 위치시키며, 면 속도가 13.8 ㎝/초인 것을 제외하고는 절차 1과 동일하였다.

두 절차중 어느 하나에서, 시험은 등가의 필터 테스터를 사용하여 수행할 수 있다. 단일층의 순간 여과 성능이, 이온화기를 가진 AFT 모델 번호 TSI 8110을 사용하여 85 LPM의 유속에서 노출 면적 102.6 ㎠로 측정할 때 DOP 침투율이 36% 미만인 검출 가능한 침투율과 압력 강하가 8 내지 20 ㎜ H_2O가 되도록 하는 것인지 여부에 대해 필터 웨브의 이중층보다는 단일층을 시험할 수 있다. 이중 하나의 절차는 등가의 노출 면적(즉, 절차 2의 경우 102.6 ㎠)을 가진 필터 매체를 조립하는 동일한 홀더를 사용하여 보다 작은 표면적의 필터를 시험하는 것을 포함한다.

중합체 결정화도 지수의 측정

결정화도 데이터는 필립스 수직 x-선 회절계, 구리 Kα광 및 산란광의 비율 검출기 레지스트리를 사용하여 수집하였다. 회절계에는 가변 유입 슬릿, 고정된 수용 슬릿 및 회절된 빔 단색화장치를 장착하였다. X-선 발생기는 45 kV 및 35 mA 환경에서 작동시켰다. 0.05°계단 크기 및 5초의 계수 시간을 사용하여 5°부터 40°(2q)까지 계단식 스캔을 수행하였다. 지지판을 가진 이중 피복된 테이프 또는 웨브 아래에 사용된 지지체를 사용하여 알루미늄 홀더 상에 시료를 장착시켰다.

관찰된 산란 데이터는 산란각 및 산란 강도값의 x-y 쌍으로 축소되고, 데이터 분석 소프트웨어 오리진(매사추세츠주 노스햄프턴 소재의 마이크로칼 소프트웨어 인코포레이티드에서 시판됨)을 사용하여 프로필 최적화를 수행하였다. 가우스 피크형 모델을 이용하여 6개 알파형의 폴리프로필렌 피크와 무정형 피크 분포를 기재하였다. 일부 데이타 세트의 경우, 단일의 무정형 피크는 비알파형의 산란 강도를 충분히 설명해 주지 못했다. 이들 경우에, 추가의 넓은 최대치를 이용하여 관찰된 강도를 완전히 설명하였다. 이들 광범위한 굴절은 주로 폴리프로필렌의 준결정형으로 인한 것이었다(준결정형 폴리프로필렌에 대한 논의는 문헌[Krueger 등의 미국 특허 제4,931,230호 및 그 인용 문헌] 참조). 폴리프로필렌의 준결정형으로 인한 산란 분포는 무정형의 산란과 결부되었다. 결정화도 지수는 6 내지 36°(2q)의 산란각 범위내에서 총 산란강도(결정형+무정형)에 대한 결정형 피크 면적의 비로서 계산되었다. 수치 1은 결정화도가 100%임을 나타내고, 0은 결정화되지 않음을 나타내는 것이다.

열에 의해 자극된 방전 전류(TSDC)

TSDC 연구는 코네티컷주 스탠포드 소재의 써멀 어낼리시스 인스트루먼츠의 써몰드 파트너스 엘.피.에서 시판되는 피봇 전극을 가진 솔로매트 TSC/RMA 모델 91000을 사용하여 수행하였다. 웨브 시료를 절단하여 솔로매트 TSC/RMA내 전극들 사이에 배치하였다. 솔로매트 장치에서, 온도계는 시료에 인접하나 접촉하지는 않게 배치하였다. 웨브 시료는 광학 밀도가 높아야 하며, 시료 웨브를 통해 구멍이 보이지 않아야 한다. 시료들은 상부 접촉 전극을 완전히 덮을만큼 충분히 커야 한다. 전극이 직경 약 7 ㎜이기 때문에, 시료들은 직경 7 ㎜보다 더 크게 절단하였다. 전극과의 양호한 전기적 접촉을 이루기 위해, 웨브 시료를 약 10의 배수의 두께로 압착하였다. 시료실로부터 공기를 제거하고 압력 약 1000의 헬륨으로 대체하였다. 액체 질소 냉각을 사용하였다.

TSDC 시험 절차 1

물품은 상기 장치에서 2.5 kV/㎜의 전기장을 가하여 100℃에서 1분 동안 폴링한다. 자기장을 작동하면서, 시료를 -50℃로 신속히(장치의 최대 속도로) 냉각시킨다. 시료를 자기장을 끈 상태로 -50℃에서 5분 동안 유지한 다음, 방전 전류를 측정하면서 3℃/분으로 가열한다. 전하 밀도는 선택된 피크의 각 면상의 최소치 사이에 기준선을 그리고 피크 아래의 면적을 적분함으로써 TSDC 스펙트럼의 각 피크로부터 계산할 수 있다.

TSDC 시험 절차 2

폴링되지 않은 물품의 방전 전류는 25℃로부터 출발하여 3℃/분의 속도로 가열하여 측정한다. 물품의 두 시료는 전극들 사이에 배치될 때 반대 방향으로 배향되는 것을 제외하고는 동일하게 시험한다. 피크 위치(들)는 온도 약 110℃ 이상에서 양의 방전 전류를 생성시키도록 배향된 물품에 대해 측정한다(예컨대, 도 15의 B면).

물품의 융점 온도는 가열 속도 10℃/분에서 수행되는 차등 주사 열량계측법(DSC)으로 측정하고, 제2 DSC 가열 사이클에서 관찰되는 용융에 의해 야기되는 최대 피크로서 정의된다(즉, 상기 융점 온도 이상으로 가열하고, 물품을 냉각하여 동결시키고 재가열한 후에 관찰된 피크).

TSDC 시험 절차 3

시료는 시료의 정확한 배향을 측정하기 위해 절차 2의 TSDC 방법으로 연구한다. 절차 2에서 더 낮은 온도 피크에서 양의 방전 전류를 생성시키는 방향으로 솔로매트 TSC에서 물품을 배향시킨다. 각 시료를 100℃에서 1분, 5분, 10분 또는 15분 동안 폴링시키는 것을 제외하고는 물품을 절차 1에 따라 시험한다. 각 피크의 ½높이에서의 최대 폭의 값은, 0 내지 약 30℃의 곡선 기울기를 기준으로 하여 기준선을 그리고, ½높이에서 피크를 측정함으로써 계산한다.

TSDC 시험 절차 4

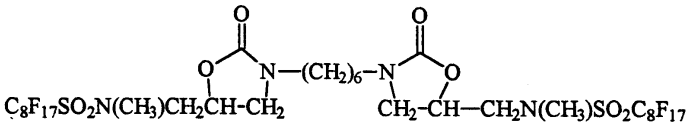
이 절차는 선택된 피크의 각 면상의 최소치 사이에서, 또는 피크의 고온쪽에서 최소치가 아닌 경우, 곡선이 교차하는 경우 또는 0의 전류에서 교차하도록 외삽하여 기준선을 그리고, 피크 아래의 면적을 적분하여서 각 폴링 시간에서의 물품의 전하 밀도를 계산한 것을 제외하고는 절차 3과 동일하다.

실시예

비교예 1~3

실시예 1~3은 개선된 적재 성능이 비교적 낮은 결정화도 지수를 가진 조성물을 함유하는 성능 증강 첨가제 및 중합체를 어닐링하여 달성할 수 있다.

실시예 1

부직포 필터 웨브는 48인치(121.9 cm)로 구멍을 낸 오리피스 형틀을 사용하여 시간당 50 파운드(lb/hr, 23 kg/hr)의 속도 및 288℃의 용융 온도에서 플루오로케미칼 

, 및 엑손 케미칼 캄파니에서 시판하는 Exxon Escorene 3505G로부터 제조하였다. 웨브는 기본 중량이 71 g/m^2, 두께가 1.3 mm, 13.8 cm/s의 면속도에서 측정된 압력 강하가 6.6 mmH_2O였다. 전술한 바와 같이 웨브를 어닐링 및 하전시킨 후에, 웨브의 폭에 걸쳐 6개의 위치에서 취한 5.25인치(13.34 cm) 직경의 2층 시료상에 DOP 적재 시험을 수행하였다. 폴리프로필렌의 결정화도 지수는 어닐링 전(위치 1, 4 및 6)과 어닐링 후(위치 1~6) 웨브의 동일한 6개 위치에서 절취한 시료에 대해 측정하였다. 6개의 위치에 대한 적재 데이타(Min@Chl) 및 결정화도 지수는 표 1에 제시되어 있으며, 위치 1, 4 및 6에 대한 비어닐링된 결정화도 지수 대 Min@Chl 값은 도 2에 플롯되어 있다.

표 1.

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.4	0.57	149
2	-	0.53	83
3	-	0.52	78
4	0.44	0.59	83
5	-	0.51	150
6	0.31	0.47	340

위치 1, 4 및 6에 대해 표 1에 제시되고 도 2에 플롯된 바와 같이, DOP 적재 성능(Min@Chl)과 어닐링 전의 웨브의 결정화도 지수와는 상관관계가 있다. 어닐링전에 결정화도 지수가 낮으면 낮을 수록, Min@Chl의 값은 커진다. 한편, 표 1에 제시된 바와 같이, 어닐링 후의 웨브의 결정화도 지수와 DOP 적재 성능(Min@Chl)의 상관관계는 없다.

실시예 2

BMF 웨브는 실시예 1에 개시된 바와 같이 제조 및 처리하였다. 웨브는 기본 중량이 74 g/m^2, 두께가 1.4 mm, 13.8 cm/s의 면속도에서 측정된 압력 강하가 7.0 mmH_2O였다. 실시예 1에 개시된 바와 같이 웨브를 DOP 적재 시험하였고 결정화도 지수에 대해 분석하였다. 그 결과의 데이타는 표 2 및 도 3에 제시되어 있다.

표 2.

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.34	0.64	182
2	0.36	0.66	166
3	0.45	0.66	87
4	0.45	0.64	59
5	0.43	0.67	117
6	0.44	0.67	178

또한, 표 2 및 도 3에 제시된 값은, 비어닐링된 조성물의 낮은 결정화도 지수는 우수한 적재 성능과 상관 관계를 나타내는 반면, 어닐링된 필터에 대해서는 상관 관계가 관찰되지 않는 일반적인 경향을 보여준다.

실시예 3

BMF 웨브는 실시예 1에 개시된 바와 같이 제조 및 처리하였으나, 단 피나 오일 앤드 케미칼 캄파니에서 시판하는 Fina 3860 폴리프로필렌 수지를 사용하고 2,5-디메틸-2,5-디(3차-부틸퍼옥시)헥산을 함유하는 과산화물 농축물을 압출기내로 동시 공급하여 폴리프로필렌 용융 유동학 및 멜트 블로운 웨브의 물리적 매개변수를 조절하였다. 웨브는 기본 중량이 73 g/m^2, 두께가 1.4 mm, 85ℓ/분에서 측정된 압력 강하가 7.0 mmH_2O였다. 웨브는 실시예 1에 개시된 바와 같이 DOP 적재 시험하고 결정화도 지수에 대해 분석하였다. 그 결과의 데이타는 표 3 및 도 4에 제시되어 있다.

표 3.

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.38	0.52	66
2	0.42	0.54	49
3	0.44	0.54	62
4	0.39	0.53	45
5	0.33	0.53	119
6	0.32	0.53	98

또한, 표 3 및 도 4에 제시된 값은, 비어닐링된 조성물의 낮은 결정화도 지수는 우수한 적재 성능과 상관 관계를 나타내는 반면, 어닐링된 필터에 대해서는 상관 관계가 관찰되지 않는 일반적인 경향을 보여준다.

실시예 4 내지 8

실시예 4 내지 8은 비어닐링된 섬유(즉 중간 조성물)의 켄칭 또는 저 결정화도는 어닐링된 일렉트릿 필터 웨브의 우수한 오일성 미스트 적재 특성과 상관 관계가 있음을 예시한다.

실시예 4

BMF 웨브는 실시예 1에서와 동일하게 제조 및 처리하였다. 웨브는 기본 중량이 69 g/m^2, 두께가 1.3 mm, 13.8 cm/s의 면속도에서 측정된 압력 강하가 6.2 mmH_2O였다. 추가의 처리 및 시험을 위해서 충분한 웨브를 수거한 후에, 전술한 방법 A를 사용하여 압출물을 물로 분무처리하였다. 역삼투압 및 탈이온화로 정제한 물을 사용하였다. 이 실험에서 분무 막대는 형틀 폭의 약 2/3에 걸쳐있었다. 수집기를 약 12~약 8 인치 이동시켜 목적하는 웨브 매개변수를 유지하였다. 웨브는 실시예 1에 개시된 바와 같이 DOP 적재 시험하고 결정화도 지수에 대해 분석하였다. 그 결과의 데이타는 표 4A 및 4B와 도 5에 제시되어 있다.

표 4A.
켄칭을 수행하지 않음, 비교예

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.36	0.62	84
2	0.39	0.6	97
3	0.36	0.63	73
4	0.35	0.63	67
5	0.37	0.62	119
6	0.37	0.64	200

표 4B.
켄칭을 수행함

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.31	0.61	198
2	0.19	0.6	344
3	0.24	0.6	106
4	0.19	0.6	343

표 4A 및 4B에 제시된 데이타로부터 켄칭 과정이 압출된 섬유의 결정화도 지수를 감소시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 결정화도 지수가 낮은 조성물을 어닐링시키면 어닐링되고 하전된 필터 웨브의 적재 성능이 개선된다. 또한, 데이타로부터 결정화도 지수가 약 0.3 이하인 어닐링 조성물은 적재 성능이 우수한 일렉트릿 필터를 산출할 수 있음을 알 수 있다. 더욱 구체적으로 결정화도 지수가 약 0.3 이하인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎ 보다 큰 필터를 산출하지만, 결정화도 지수가 약 0.3 이상인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎ 미만인 필터를 산출한다.

실시예 5

BMF 웨브는 실시예 1에 개시된 바와 같이 제조 및 처리하였으나, 단 압출 속도를 1 시간당 100 파운드로 하고 과산화물을 실시예 3에서와 같이 첨가하여 폴리프로필렌의 용융 유동학 및 멜트 블로운 웨브의 물리적 매개변수를 조절하였다. 웨브는 기본 중량이 73 g/m^2, 두께가 1.3 mm, 13.8 cm/s의 면속도에서 측정된 압력 강하가 6.6 mmH_2O였다. 추가의 처리 및 시험을 위해서 충분한 웨브를 수거한 후에(표 5A에서 실시예 참조), 전술한 방법 B를 사용하여 압출물을 물로 분무처리하였다. 분무 막대는 전체 웨브에 걸쳐 있는데, 웨브는 기본 중량이 74 g/m^2, 두께가 1.3 mm, 85ℓ/분에서 측정된 압력 강하가 6.2 mmH_2O였다. 수집기를 12 인치에서 11 인치로 이동시켜 웨브 매개 변수를 유지하였다. 미정제된 수돗물을 사용하였다. 적재 시험을 위해서 6.75 인치(17.15 cm) 원을 사용한 것 외에는 실시예 1에 개시된 바와 같이 웨브를 DOP 적재 시험하고 결정화도 지수에 대해 분석하였다. 그 결과의 데이타는 표 5A 및 5B와 도 6에 제시되어 있다.

표 5A.
켄칭 과정을 수행하지 않음, 비교예

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.37	0.63	68
2	0.38	0.64	78
3	0.41	0.64	90
4	0.38	0.62	-
5	0.34	0.62	139

표 5B.
켄칭 과정을 수행함

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.1	0.63	539
2	0.1	0.58	194
3	0.1	0.61	289
4	0.1	0.61	595
5	0.28	0.62	256

실시예 4에 제시된 바와 같이, 표 5A 및 5B에 제시된 데이타로부터 켄칭 과정은 비어닐링된 웨브의 결정화도 지수를 감소시키고, 어닐링되고 하전된 웨브의 적재 성능을 개선시킨다는 것을 확인하였다. 또한, 데이타로부터 결정화도 지수가 약 0.3 이하인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎ 보다 큰 필터를 산출하지만, 결정화도 지수가 약 0.3 이상인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎미만인 필터를 산출한다는 것을 알 수 있다. 또한, 데이타로부터 결정화도가 낮은 조성물, 예컨대 결정화도 지수가 0.1인 조성물은 적재 성능을 더욱 개선시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 일부 일렉트릿 필터는 Min@Chl이 500 ㎎ 이상일 수 있다.

실시예 6

BMF 웨브는 실시예 1에 개시된 바와 같이 제조 및 처리하였다. 웨브는 기본 중량이 73 g/m^2, 두께가 1.3 mm, 13.8 cm/s의 면속도에서 측정시 압력 강하가 7.0 mmH_2O였다. 추가의 처리 및 시험을 위해서 충분한 웨브를 수거한 후에, 전술한 방법 B를 사용하여 실시예 5에서와 같이 압출물을 물로 분무처리하였다. 수집기를 10 인치에서 8.5 인치로 이동시켜 웨브 매개 변수를 유지하였다. 물 분무된 웨브의 기본 중량은 71 g/m^2, 두께가 1.4 mm, 85ℓ/분에서 측정시 압력 강하가 6.6 mmH_2O였다. 실시예 5에 개시된 바와 같이 웨브를 DOP 적재 시험하고 결정화도 지수에 대해 분석하였다. 그 결과의 데이타는 표 6A 및 6B와 도 7에 제시되어 있다.

표 6A.
켄칭 과정을 수행하지 않음, 비교예

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.42	0.62	139
2	0.41	0.63	121
3	0.4	0.62	162
4	0.37	0.62	162
5	0.3	0.65	165

표 6B.
켄칭 과정을 수행함

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.31	0.62	537
2	0.16	0.61	875
3	0.21	0.62	403
4	0.21	0.6	544
5	0.28	0.61	393

실시예 4 내지 7에서와 같이, 표 6A 및 표 6B에 제시된 데이타로부터 켄칭 단계가 비어닐링된 웨브의 결정화도 지수를 감소시키고 어닐링 및 하전된 웨브의 적재 성능을 개선시킨다는 것을 확인하였다. 또한, 데이타로부터 결정화도 지수가 약 0.3 이하인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎ 보다 큰 필터를 산출하지만, 결정화도 지수가 약 0.3 이상인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎ 미만인 필터를 산출한다는 것을 알 수 있다. 또한, 이들 데이타로부터 켄칭된 재료로부터 제조한 일부 일렉트릿 필터의 Min@Chl는 500 ㎎ 이상이고, 일부는 Min@Chl가 800 ㎎ 이상이라는 것을 알 수 있다.

실시예 7

BMF 웨브는 실시예 6에 개시된 바와 같이 방법 B를 이용하여 물 분무의 유무하에 제조 및 처리하였다. 이 실시예를 위해서, 물은 역삼투압 및 탈이온화로 정제하였다. 웨브의 규격은 실시예 6에 개시된 규격과 유사하였다. 실시예 6에서와 같이 웨브를 적재 시험하고 결정화도 지수에 대해 분석하였다. 그 결과의 데이타는 표 7A 및 7B와 도 8에 제시되어 있다.

표 7A.
물 분무처리하지 않음

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.42	0.6	120
2	0.46	0.62	122
3	0.41	0.62	79
4	0.34	0.63	153
5	0.34	0.62	189

표 7B.
물 분무처리함

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.32	0.62	502
2	0.1	0.59	899
3	0.12	0.61	702
4	0.22	0.61	911
5	0.34	0.6	219

실시예 4 내지 6에서와 같이, 표 7A 및 표 7B에 제시된 데이타로부터 켄칭 단계가 비어닐링된 웨브의 결정화도 지수를 감소시키고 어닐링 및 하전된 웨브의 적재 성능을 개선시킨다는 것을 확인하였다. 또한, 데이타로부터 결정화도 지수가 약 0.3 이하인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎ 보다 큰 필터를 산출하지만, 결정화도 지수가 약 0.3 이상인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎이하인 필터를 산출한다는 것을 알 수 있다. 또한 이들 데이타는, 켄칭된 재료로부터 제조한 일부 일렉트릿 필터의 Min@Chl는 500 ㎎ 이상이고, 일부는 Min@Chl가 800 ㎎ 이상이라는 것을 보여준다.

실시예 8

BMF 웨브는 방법 B를 이용하여 물 분무의 유무하에 실시예 7에 개시된 바와 같이 제조 및 처리하였다. 웨브의 규격은 실시예 7에 개시된 규격과 유사하였다. 상기 실시예에서와 같이 웨브를 적재 시험하고 결정화도 지수에 대해 분석하였다. 그 결과의 데이타는 표 8A 및 8B와 도 9에 제시되어 있다.

표 8A.
켄칭 처리하지 않음, 비교예

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.41	0.6	130
2	0.39	0.62	90
3	0.41	0.63	135
4	0.33	0.63	219
5	0.35	0.55	415

표 8B.
켄칭 처리함

위치	결정화도 지수, 비어닐링됨	결정화도 지수, 어닐링됨	Min@Chl(mg)
1	0.11	0.55	421
2	0.13	0.55	312
3	0.11	0.55	368
4	0.11	0.55	583
5	0.12	0.55	456

실시예 4 내지 7에서와 같이, 표 8A 및 표 8B에 제시된 데이타로부터 켄칭 단계가 비어닐링된 웨브의 결정화도 지수를 감소시키고 어닐링 및 하전된 웨브의 적재 성능을 개선시킨다는 것을 확인하였다. 또한, 데이타로부터 결정화도 지수가 약 0.3 이하인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎ 보다 큰 필터를 산출하지만, 결정화도 지수가 약 0.3 이상인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎ 미만인 필터를 산출한다는 것을 알 수 있다. 또한, 이들 데이타는 켄칭된 재료로부터 제조한 일부 일렉트릿 필터의 Min@Chl이 500 ㎎ 보다 클 수 있다는 것을 보여준다.

표 9A 및 표 9B는 비켄칭된 시료 및 켄칭된 시료에 대한 실시예 4 내지 8의 평균 Min@Chl 데이타를 제시한다.

표 9A.
평균 Min@Chl 데이타(㎎)-비켄칭됨, 비교예

실시예	최소 Min@Chl	최대 Min@Chl	평균 Min@Chl
4	66	200	106
5	68	138	93
6	121	165	150

7	79	189	133
8	90	415	198

표 9B.
평균 Min@Chl 데이타(㎎)-켄칭됨

실시예	최소 Min@Chl	최대 Min@Chl	평균 Min@Chl
4	106	344	248
5	194	594	375
6	392	875	550
7	219	899	647
8	312	583	428

앞의 표들에 제시된 결정화도 값을 조합한 표 9A 및 표 9B의 평균 데이타는 켄칭 단계를 수행하면 비어닐링된 웨브의 결정화도 지수를 약 0.3 이하로 감소시킬 수 있으며, 또한 결정화도 지수가 약 0.3 이하인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎이상인 필터를 산출하지만, 결정화도 지수가 약 0.3 이상인 웨브를 어닐링하면 평균 Min@Chl이 200 ㎎ 미만인 필터를 산출한다는 것을 입증한다.

실시예 9 및 10

실시예 9 및 10은 성능 증강 첨가제를 첨가하면 TSDC 스펙트럼에서 강한 신호를 유발한다는 것을 보여준다. 부직포 웨브는 실시예 4에 개시된 바와 같이 제조하였다(켄칭 단계 포함). 제2 시료는 성능 증강 첨가제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방식으로 제조하였다. 2개의 웨브 시료는 모두 TSDC 시험 절차 1의 방법으로 연구하였다. 성능 증강 첨가제를 함유하는 시료는 약 110℃에서 상당한 방전 피크를 나타내었다. 대조적으로, 성능 증강 첨가제가 없는 웨브는 상당한 피크를 나타내지 않았다. 이 관찰 결과는, 성능 증강 첨가제를 함유하는 시료가 생성하는 방전 전류는 가열시 성능 증강 첨가제의 탈분극화에 기인한 것임을 제시한다. 성능 증강 첨가제는 폴링 단계에서 분극화되는 것으로 생각된다.

실시예 11 내지 15

실시예 11 내지 15는 폴링 단계 후에 켄칭된 웨브의 전하 밀도가 비켄칭된 웨브의 전하 밀도보다 높다는 것을 보여준다. 시료 웨브 a(켄칭, 비어닐링) 및 c(켄칭, 어닐링)는 실시예 4, 위치 4(단, 코로나 하전처리하지 않음)에 개시한 것과 동일하였다. 시료 b(비켄칭, 비어닐링)는 실시예 2, 위치 4(단, 코로나 하전처리하지 않음)에 개시된 것과 동일하고 시료 d(비켄칭, 어닐링)는 실시예 2, 위치 6(단, 코로나 하전처리하지 않음)에 개시된 것과 동일하였다. 모든 웨브 시료는 TSDC 시험 절차 1의 방법으로 연구하였다.

생성 TSDC 스펙트럼은 도 12에 도시되어 있다. 전하 밀도는 선택된 피크의 각 면의 최소값 사이에 기준선을 그리고, 피크 아래 면적을 적분하여 TSDC 스펙트럼의 각 피크로부터 계산할 수 있다. 도 12에 도시된 바와 같이, TSDC 스펙트럼은 일반적으로 온도가 시험된 물품의 융점에 접근함에 따라 방전 전류가 급격히 증가함을 보여준다.

실시예 7에 개시된 바와 같이 비하전 및 어닐링된 웨브의 여러 시료는 비켄칭된 웨브(위치 2 및 6) 및 켄칭된 웨브(위치 3, 4, 5 및 6)에 대해 실시예 11~15에 개시된 바와 같이 시험하였다. 전하 밀도가 10 mC/m^2이상인 비켄칭된 웨브는 없었다. 비어닐링된 웨브의 결정화도 지수 대 어닐링되고, 비하전된 웨브의 전하 밀도는 도 13a에 플롯되어 있다. 도 13a는 TSDC 시험 절차 1로 측정되는 바와 같이 상대적으로 결정화도 지수가 낮은 비어닐링된 웨브의 전하 밀도가 일반적으로 더 높다는 것을 보여준다.

어닐링 및 하전된 웨브의 DOP 적재 성능(Min@Chl) 대 어닐링, 비하전된 웨브의 전하 밀도는 도 13b에 플롯되어 있다. 도 13b는, TSDC 시험 절차 1로 측정되는 바와 같이 전하 밀도가 약 10 mC/m^2 이상인 어닐링, 비하전된 웨브는 하전시킨 후에 DOP 적재 성능이 더 우수하다는 매우 놀라운 결과를 보여준다.

실시예 17 및 18

실시예 17 및 18은 성능 증강 첨가제 없이 제조한 켄칭, 어닐링, 코로나 하전 처리된 웨브 및 비켄칭, 어닐링, 코로나 하전 처리된 웨브의 TSDC 스펙트럼을 예시한다. 켄칭된 웨브(a, b) 및 비켄칭된 웨브(a', b')는 실시예 4에 개시된 바와 같이 제조하였으나, 단 웨브에 플루오로케미칼 첨가제는 존재하지 않았다. 비폴링된 웨브의 TSDC 스펙트럼은 시험 절차 2를 사용하여 얻었으며 도 14에 도시되어 있다. 방전 전류(양 또는 음)의 신호는 코로나 하전처리하는 과정에서의 배향에 대한 TSC 기구내 웨브 배향의 함수이다.

실시예 19 및 20

실시예 19 및 20은 중합체 및 성능 증강 첨가제로부터 제조한 켄칭, 어닐링, 코로나 하전 처리된 웨브 및 비켄칭, 어닐링, 코로나 하전 처리된 웨브의 TSDC 스펙트럼을 예시한다. 켄칭된 웨브(a, b) 및 비켄칭된 웨브(a', b')는 실시예 8, 위치 1에 개시된 바와 같이 제조하였다. 웨브는 TSDC 시험 절차 2에 개시된 바와 같은 TSDC로 연구하였다. TSDC 연구 결과는 도 15에 도시되어 있다. 시험 절차의 일부로서, 시험된 물품의 융점은 DSC로 측정한다. 이 경우 융점은 159℃로 밝혀졌다.

도 15에 도시된 바와 같이, 약 110℃ 이상에서 양으로 방전된 전류를 나타내도록 배향되는 경우, 켄칭된 웨브 a의 스펙트럼은 약 137℃에 집중된 상대적으로 폭이 좁은 피크를 나타낸다. 이 스펙트럼은 켄칭 단계가 어닐링 및 하전된 웨브에서

전하 포집 부위의 에너지 분포를 좁힌다는 것을 제시한다. 대조적으로, 비켄칭된 웨브 a'의 스펙트럼은 상당히 낮은 온도(약 120℃)에 집중된 매우 넓은 피크만을 나타내는데, 이는 전하 포집 부위 에너지 레벨이 상대적으로 넓게 분포함을 보여준다. 따라서, 본 발명의 물품은 TSDC 시험 절차 2로 측정시 물품의 융점보다 약 15~30℃ 아래에 집중된 전류 피크의 뚜렷한 특성을 나타낼 수 있다.

앞서 논의된 DOP 적재 시험 결과에 제시된 바와 같이, 켄칭(또는 상대적으로 결정화도가 낮음)된 중간재료로부터 만든 웨브는 비켄칭된(또는 상대적으로 결정화도가 높은) 중간재료로부터 만든 웨브와 비교하여 DOP 적재 성능이 상당히 개선되었다. 따라서, 본 발명자들은 놀랍게도 개선된 DOP 적재 성능과 상관 관계가 있는 특징적인 스펙트럼 특색(즉, 전술한 전류 피크)을 발견하였다.

실시예 20 및 21

실시예 20 및 21은 켄칭된 물품(도 16a) 및 비켄칭된 물품(도 16b)의 TSDC 스펙트럼을 보여주며, 본 발명의 특정 물품을 특성규명할 수 있는 스펙트럼 특색을 예시한다. 이들 실시예는 실시예 8, 위치 3(켄칭 및 비켄칭)에 개시된 웨브였다. TSDC 연구 결과 TSDC 시험 절차 3에 개시된 바와 같이 수행하였다. 도 16a의 물품은 폴링 시간만을 다르게 한다. a- 1분, b- 5분, c-10분, 및 d-15분. 유사하게 도 16b의 물품도 폴링 시간만을 다르게 한다. a'- 1분, b'-5분, c'-10분 및 d'-15분.

도 16a에 도시된 TSDC 스펙트럼은 각각 5분, 10분 및 15분의 폴링 시간에 대하여 1/2 높이에서 18(b), 14(c) 및 19(d)의 피크 폭을 나타낸다. 이들 3개의 피크는 140℃ 또는 141℃에서 최대였다. 대조적으로, 도 16b에 도시된 비켄칭된 비교예는 각각 5분, 10분 및 15분의 폴링 시간에 대하여 1/2 높이에서 40(b'), 32(c') 및 34(d')의 피크 폭을 나타내며, 각각 121℃, 132℃ 및 136℃에서 최대였다. 켄칭된 물품의 우수한 적재 성능은 DOP 적재 시험과 관련하여 전술되어 있다.

따라서, 도 16a 및 도 16b와 DOP 적재 시험은 TSDC 피크 폭(시험 절차 3으로 측정)이 30℃ 미만으로 특성화된 물품이 우수한 오일성 미스트 적재 성능과 상관 관계가 있다는 놀라운 발견을 보여준다. 이들 결과로부터 폴링된 상태에서 전하 포집 에너지 레벨 분포가 좁은 물품은 개선된 적재 성능과 상관 관계가 있다는 것을 확인하였다. 따라서, 물품의 피크 폭은 바람직하게는 25℃ 미만이고, 더욱 바람직하게는 20℃ 미만이다.

또한, 데이타는 적어도 폴리프로필렌 함유 물품의 경우, 피크 위치와 적재 성능간에 상관 관계가 있으며, 물품의 피크 위치는 약 138~142℃인 것이 바람직하다는 것을 보여준다.

실시예 22 및 23

실시예 20 및 21에 개시된 바와 같이 동일하게 제조 및 시험된 시료에 대해 또 다른 TSDC 데이타 세트를 얻었다. 전하 밀도는 TSDC 시험 절차 4에 개시된 바와 같이 각각의 시험 조건하에서 계산하였다. 그 결과는 하기 표 10과 도 17에 제시되어 있다.

표 10.
전하 밀도(mC/m2) 대 폴링 시간

폴링시간(분)	전하 밀도(mC/m^2)			
	켄칭됨	켄칭됨	비켄칭됨	비켄칭됨
1	1.55	0.94	14.2	18.4
5	4.47	5.5	8.23	8.97
10	9.05	8.0	4.18	8.81
15	14.5	10.57	4.08	10.8

시험 절차 4에 따라서 켄칭된 물품 및 비켄칭된 물품의 전하 밀도를 해당 DOP 적재 시험과 비교하여, 놀랍게도 물품이 폴링될 때 전하 밀도의 변화와 적재 성능 사이에 상관 관계가 있음을 확인하였다. 도 17에 도시된 바와 같이, 켄칭된(적재 성능 우수) 물품(점선)은 1 내지 10분 동안 폴링된 경우 전하 밀도의 증가를 나타낸다. 대조적으로, 비켄칭된(불량한 적재 성능) 물품(고딕선)은 동일한 폴링 시간 동안 전하 밀도의 감소를 나타낸다. 따라서, 본 발명의 바람직한 물품의 특성은 TSDC 절차 4에 따라 측정시 폴링 시간 1~5분 및/또는 5~10 분 동안 전하 밀도를 증가시키는 것이다.

본 명세서에서 언급한 모든 특허 및 특허 출원은 그 전문을 참고로 인용한 것이다.

본 발명은 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않고 각종 변형예 및 변화예를 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 실시예에 의해 한정되는 것이 아니라, 하기 청구항 및 그 등가물에 의해 제한된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 사람의 입 및 코에 맞도록 된 마스크 본체; 및

착용자가 흡입하기 전에 공기가 통과하도록 마스크 본체에 배치된 일렉트릿 필터[일렉트릿 필터는 비도전성 중합체 섬유의 표면에 불소 원자를 함유하고 일렉트릿 전하를 나타내는 비도전성 중합체 섬유를 포함하는 부직포 웨브를 포함함]

를 포함하는 호흡기로서, 직업 안전 및 보건 국립 연구소의 액체 미립자에 대한 음압 호흡기를 시험하기 위한 미립자 필터 침투 절차(절차 APRS-STP-0051-00)를 이용하여 시험하였을 때 Min@Chl이 400 ㎎ DOP 보다 큰 것인 호흡기.

청구항 2.

제1항에 있어서, 호흡기는 약 180 cm^2의 노출된 표면적을 가지거나, 또는 호흡기는 노출 표면적이 약 180 cm^2가 되도록 조정하여 시험되는 것인 호흡기.

청구항 3.

제1항에 있어서, 압력 강하가 13 mmH_2O 미만이며, 비도전성 중합체 섬유가 열가소성 폴리프로필렌을 포함하는 것인 호흡기.

청구항 4.

제1항에 있어서, 불소 원자는 플루오로케미칼 성능 증강 첨가제로부터 얻어지는 것인 호흡기.

청구항 5.

제1항에 있어서, 중합체는 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 것인 호흡기.

청구항 6.

제1항에 있어서, 섬유는 5～30 ㎛의 멜트 블로운 섬유를 포함하는 것인 호흡기.

청구항 7.

제1항에 있어서, 필터는 Min@Chl이 약 800～1000 ㎎ DOP인 것인 호흡기.

청구항 8.

중합체를 포함하고 불소 원자가 외부 표면에 위치한 일렉트릿 물품으로서, 열자극 방전 전류(TSDC) 시험 절차 3으로 측정시 ½ 높이에서 폭이 약 30℃ 미만인 피크를 나타내는 TSDC 스펙트럼을 보유하는 것인 일렉트릿 물품.

청구항 9.

제8항에 있어서, 불소 원자는 플루오로케미칼을 포함하는 성능 증강 첨가제로부터 유래하고, 물품이 열자극 방전 전류(TSDC) 시험 절차 3으로 측정시 ½ 높이에서 폭이 약 25℃ 미만인 피크를 나타내는 TSDC 스펙트럼을 보유하는 것인 일렉트릿 물품.

청구항 10.

미립자 고체 또는 액체 에어로졸을 함유하는 기체를 중합체 및 불소 원자를 포함하는 일렉트릿 필터에 통과시키는 단계를 포함하는 기체로부터 미립자 고체 또는 액체 에어로졸을 제거하는 방법으로서, 상기 일렉트릿 필터는 열자극 방전 전류(TSDC) 시험 절차 3으로 측정시 ½ 높이에서 폭이 약 30℃ 미만인 피크를 나타내는 TSDC 스펙트럼을 보유하는 것인 방법.

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.
삭제

청구항 17.
삭제

청구항 18.
삭제

청구항 19.
삭제

청구항 20.
삭제

청구항 21.
삭제

청구항 22.
삭제

청구항 23.
삭제

청구항 24.
삭제

청구항 25.
삭제

청구항 26.
삭제

청구항 27.
삭제

청구항 28.
삭제

청구항 29.
삭제

청구항 30.
삭제

청구항 31.
삭제

청구항 32.
삭제

청구항 33.
삭제

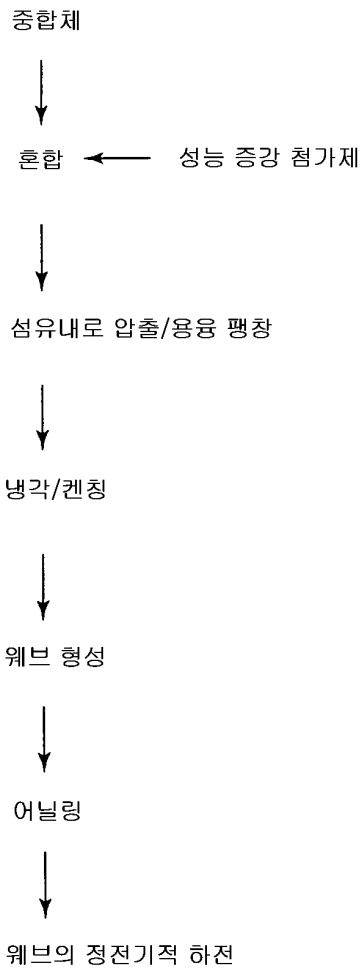
청구항 34.
삭제

청구항 35.
삭제

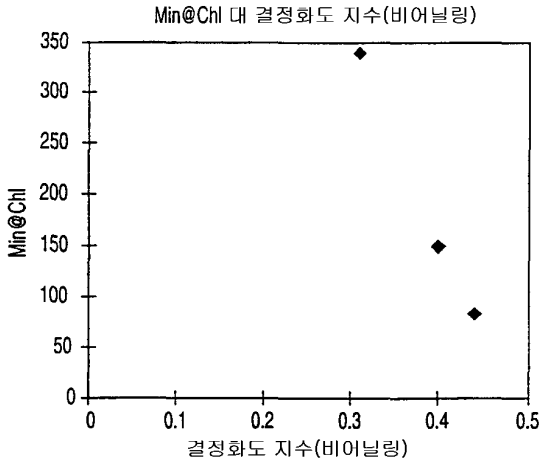
청구항 36.
삭제

도면

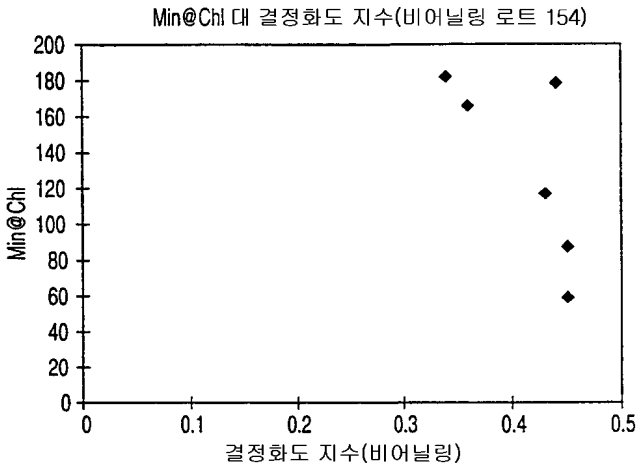
도면1



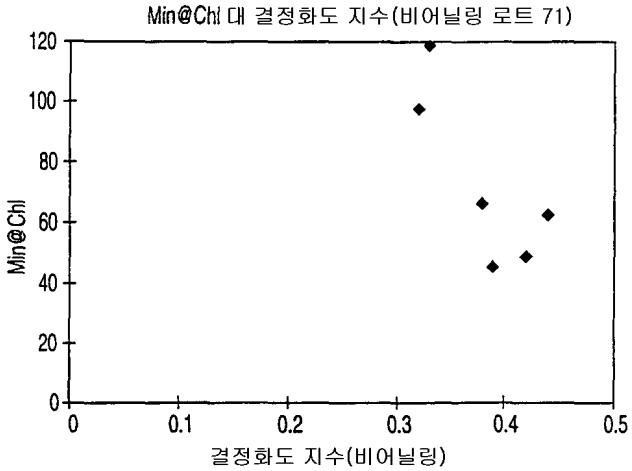
도면2


Min@Chl 대 결정화도 지수(비어닐링)
Min@Chl
350
300
250
200
150
100
50
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
결정화도 지수(비어닐링)

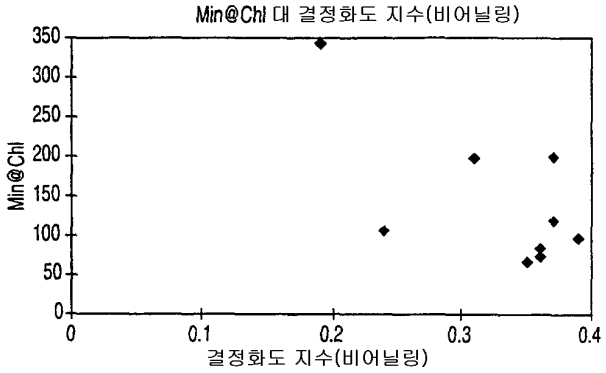
도면3


Min@Chl 대 결정화도 지수(비어닐링 로트 154)
Min@Chl
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
결정화도 지수(비어닐링)

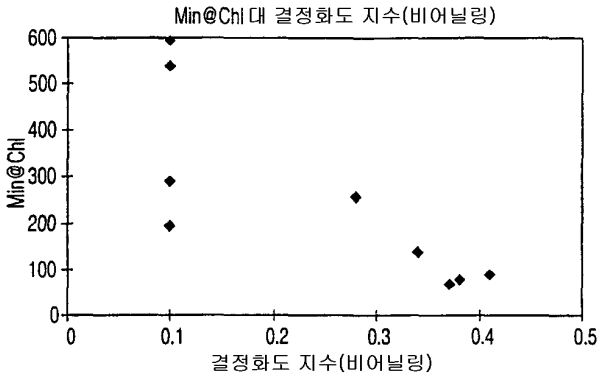
도면4


Min@Chl 대 결정화도 지수(비어닐링 로트 71)
Min@Chl
120
100
80
60
40
20
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
결정화도 지수(비어닐링)

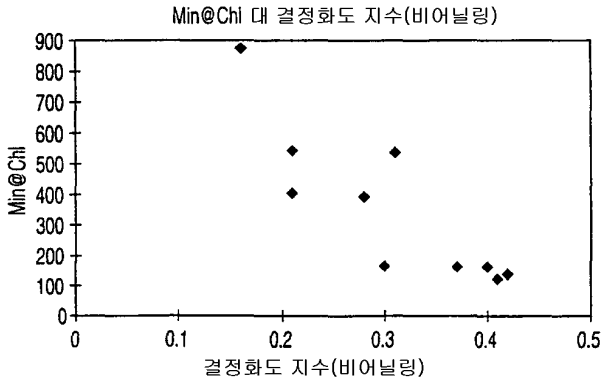
도면5



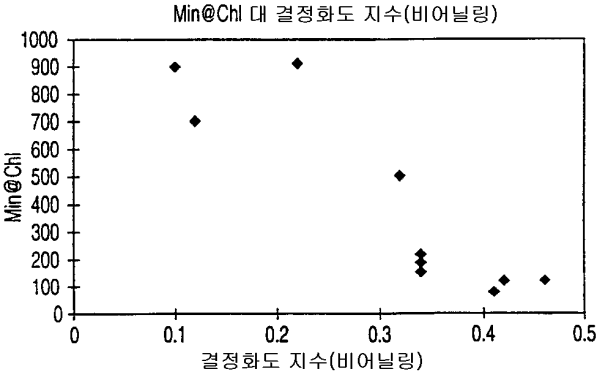
도면6



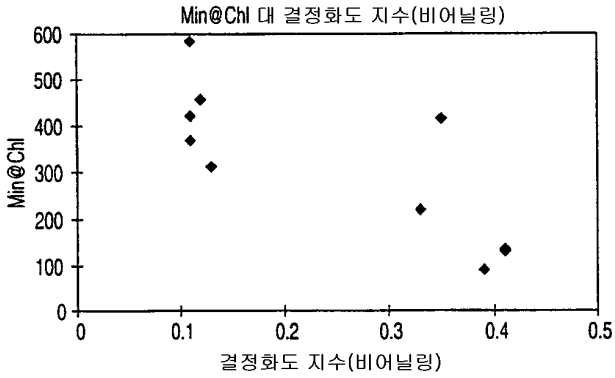
도면7



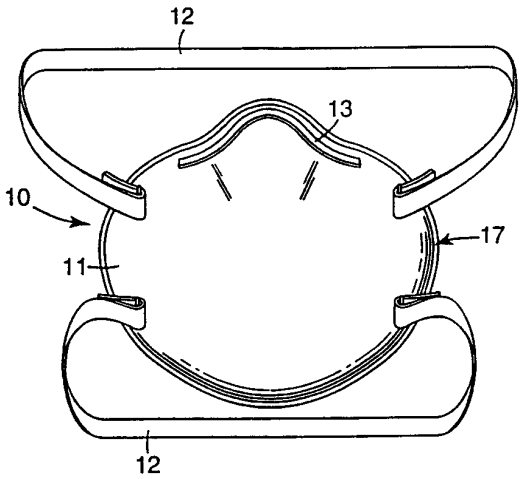
도면8



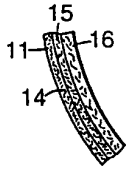
도면9



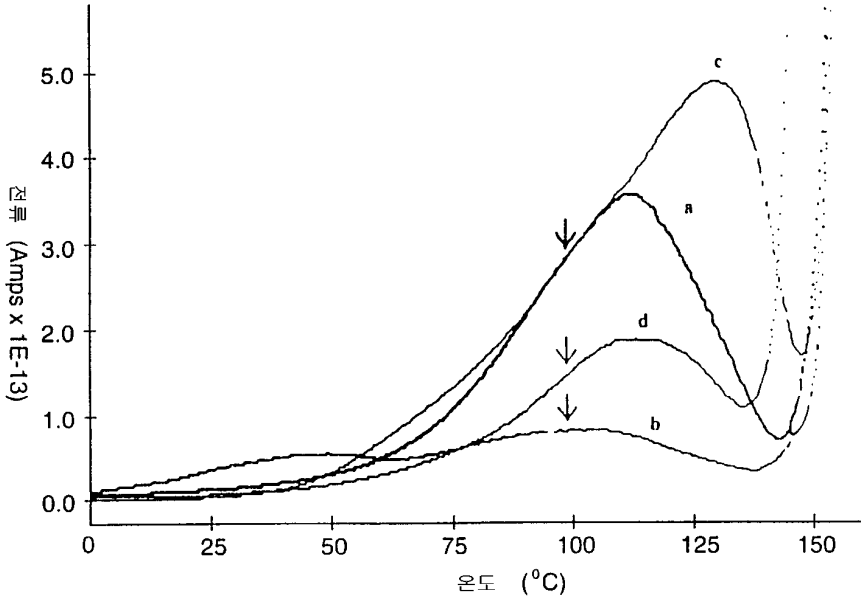
도면10



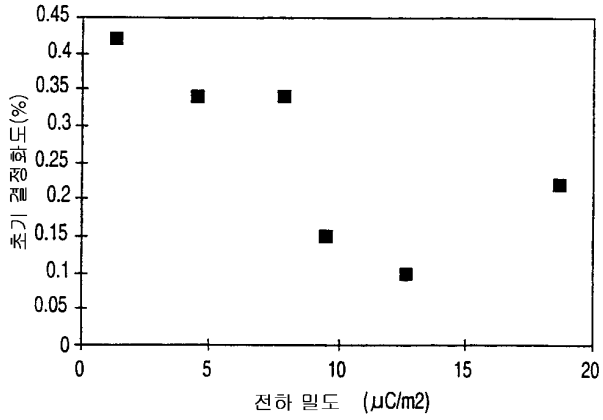
도면11



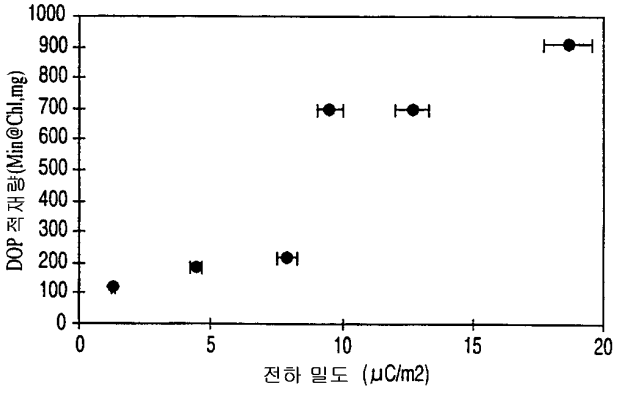
도면12



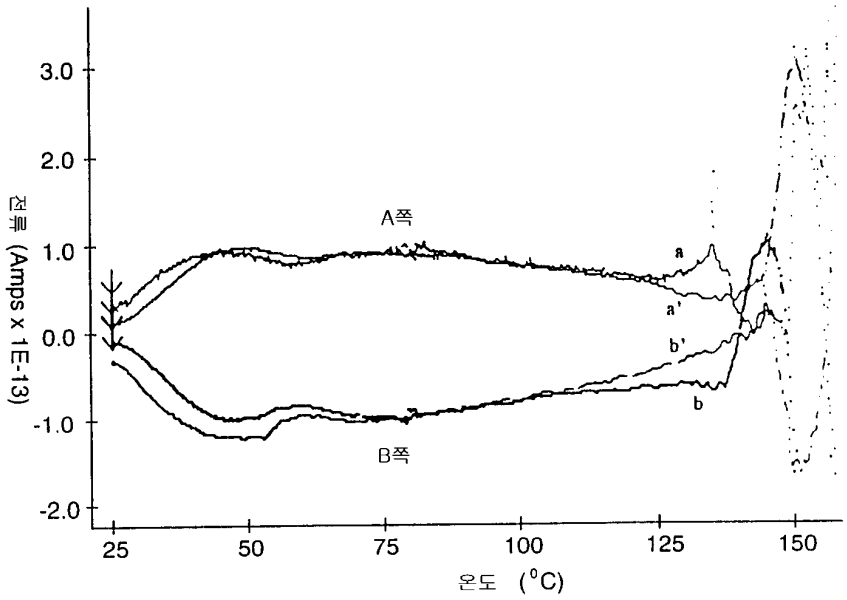
도면13a



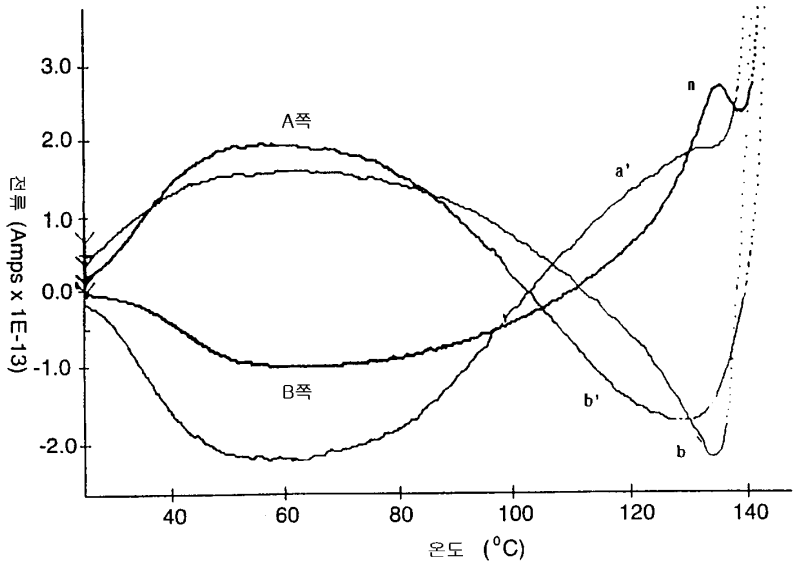
도면13b



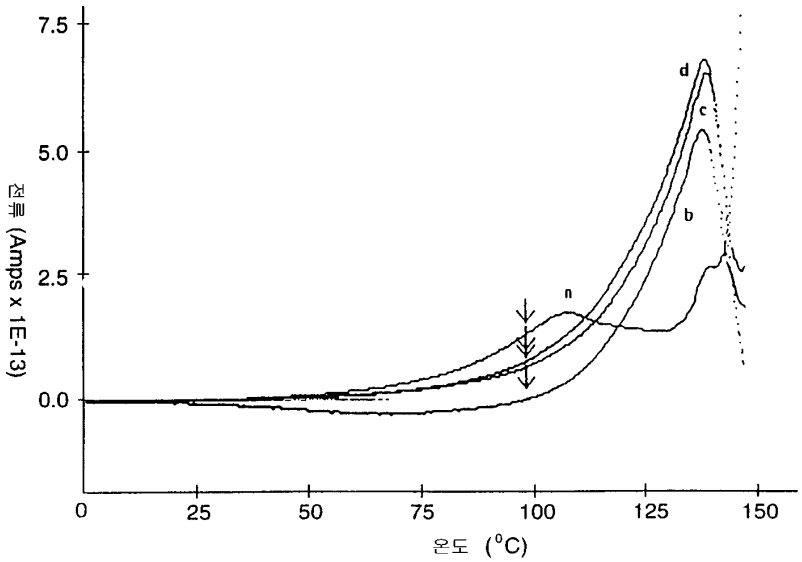
도면14


3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0
-2.0
전류 (Amps x 1E-13)
A쪽
B쪽
a
a'
b'
b
25
50
75
100
125
150
온도 (°C)

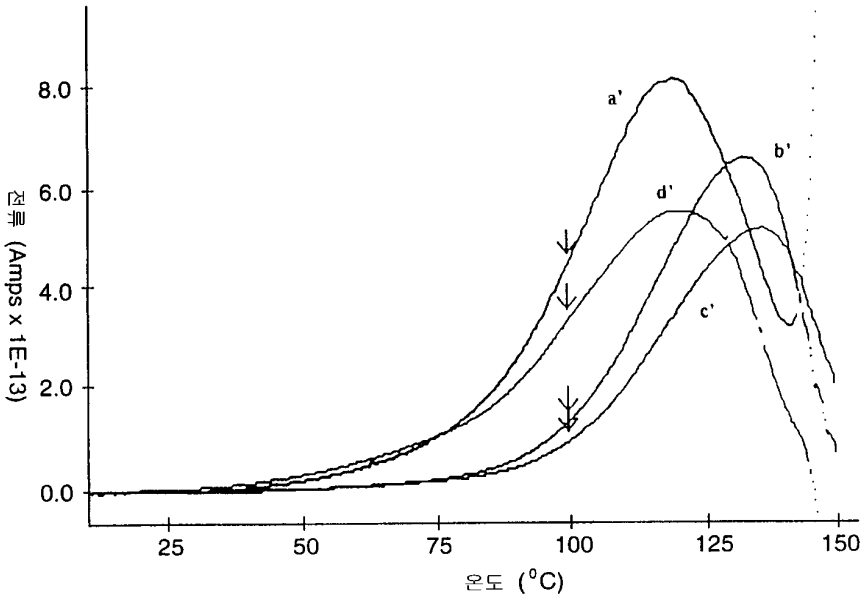
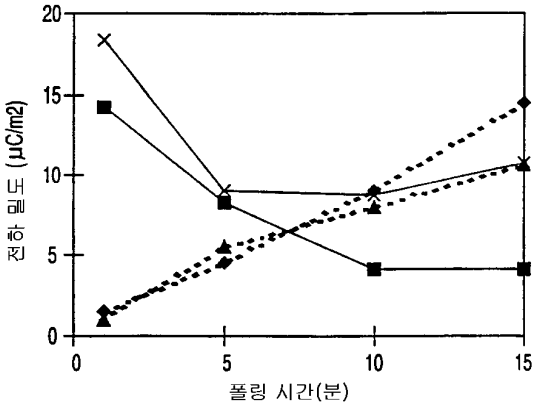
도면15


3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0
-2.0
전류 (Amps x 1E-13)
A쪽
B쪽
a
a'
b'
b
40
60
80
100
120
140
온도 (°C)

도면16a



도면16b



도면17