

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4944099号
(P4944099)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl.	F I
DO 6M 10/02 (2006.01)	DO 6M 10/02 C
DO 6M 14/28 (2006.01)	DO 6M 14/28
DO 6M 13/08 (2006.01)	DO 6M 13/08
DO 4H 3/16 (2006.01)	DO 4H 3/16

請求項の数 3 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-510052 (P2008-510052)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成18年4月26日 (2006.4.26)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2008-540855 (P2008-540855A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成20年11月20日 (2008.11.20)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/015805		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02006/118902		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成18年11月9日 (2006.11.9)		ム センター
審査請求日	平成21年4月14日 (2009.4.14)	(74) 代理人	100081422
(31) 優先権主張番号	11/120,049		弁理士 田中 光雄
(32) 優先日	平成17年5月2日 (2005.5.2)	(74) 代理人	100101454
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100088801
			弁理士 山本 宗雄
		(74) 代理人	100122297
			弁理士 西下 正石

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘテロ原子及び低フルオロ飽和度を有するエレクトレット物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

付与される電荷を有し、1種類以上のヘテロ原子を包含し、200以下のフルオロ飽和度を有し、40%以上のフッ素原子百分率を有する高分子材料を含むエレクトレット物品。

【請求項 2】

前記高分子材料は非導電性であり、前記エレクトレット物品は永続的なエレクトレット電荷を示し、前記高分子材料は繊維における不織布ウェブの形態である、請求項1に記載のエレクトレット物品。

【請求項 3】

フッ素化エレクトレット物品を作成する方法であって、

(a) フッ素含有種及び窒素含有種を含有する人工空気中に生成されるプラズマ中の非導電性高分子物品をフッ素化処理して、フッ素原子及び窒素原子を前記高分子物品の表面に載置する工程であって、前記フッ素化処理が大気未満の圧力において起こり、前記窒素原子を、バックグラウンド値を超える濃度で前記高分子物品の表面に存在させる工程と、

(b) 前記高分子物品に永続的な電荷を付与する工程と、を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は、付与される電荷を有し、１種類以上のヘテロ原子を包含し、約２００以下のフルオロ飽和度を有し、約４０％以上のフッ素原子百分率を有する高分子材料を包含するエレクトレット物品に関する。本発明のエレクトレット物品は、高温に長時間曝露された際に電荷の低下が起きにくい。

【背景技術】

【０００２】

エレクトレット物品、つまり、少なくとも準永続電荷を示す誘電体物品は、優れた濾過特性を示すことが知られている。物品は様々な構造に造形されるが、空気を濾過する目的において物品は一般的に不織布高分子繊維ウェブの形態をとる。かかる製品の例は、３Ｍ社（３Ｍ Company）から販売されているフィルトレート（Filtrete）（商標）ブランドの炉
10
フィルターである。不織布高分子エレクトレットフィルターも個人用の呼吸用保護具に使用される。例えば、クロンザー（Kronzer）他による特許文献１、ブラウン（Braun）他による特許文献２、レコウ（Rekow）他による特許文献３を参照のこと。

【０００３】

エレクトレットを作成するのに、繊維／荷電粒子照射（キュービック（Kubik）他による特許文献４）、直流「ＤＣ」コロナ帯電（ヴァン・テュルンハウト（van Turnhout）による特許文献５及び特許文献６及びナカオによる特許文献７を参照）、ハイドロチャージ（アンガジュバンド（Angadjivand）他による特許文献８、特許文献９、特許文献１０及び特許文献１１、エイツマン（Eitzman）他による特許文献１２、インスレー（Insley）他による特許文献１３を参照）、及び極性液体への曝露によるもの（エイツマン（Eitz
20
man）他による特許文献１４）を包含する様々な方法が使用されてきた。誘電体物品に付与される電荷は、粒子捕獲を向上するのに有効である。

【０００４】

繊維構造に加えて、マイクロ構造化又はマイクロチャンネル化濾材は濾過特性を向上するために帯電している（例えば、インスレー（Insley）他による特許文献１５を参照のこと）。

【０００５】

使用中、エレクトレットフィルターはしばしばエレクトレットフィルターの濾過能力を妨げる粒子及び汚染物質を取り込む。液体エアゾール、例えば、特に油性エアゾールは、エレクトレットフィルターのエレクトレット強化濾過効率を減少させる（ヒューバティ（
30
Huberty）による特許文献１６を参照のこと）。

【０００６】

この濾過効率減少に対抗するために数多くの方法が開発されて来た。１つの方法としては、フィルターへのさらなる不織布高分子ウェブ層の追加を包含する。しかしながら、この試みはエレクトレットフィルターにかかる圧力低下を増加し、重さと嵩を増やし得る。エレクトレットフィルターが個人向けの呼吸用保護具に使用される場合、これらの欠点は特に困難なものとなり得る。圧力低下の増加によって、例えば、呼吸抵抗が増加し、呼吸マスクの着用がより不快になる。油性ミストエアゾールに対する抵抗を向上する他の方法には、高分子繊維物品の作成中、フルオロケミカルオキサゾリジノン、フルオロケミカル
40
ピペラジンのような溶融加工可能なフルオロケミカル添加剤又はペルフルオロアルカン
の高分子への添加が挙げられる。例えば、クレーター（Crater）他による特許文献１７及び特許文献１８及びジョーンズ（Jones）他による特許文献１９及び特許文献２０を参照のこと。フルオロケミカルは溶融可能であり、つまり、エレクトレットウェブ中の繊維を形成するのに使用される溶融加工条件下で実質的に劣化しない。ルソー（Rousseau）他による特許文献２１も参照のこと。溶融加工法に加えて、フッ素含有種及び不活性ガスを含有する大気中に高分子物品を載置し、次に放電して高分子物品の表面化学を加工することでもフッ素化エレクトレットは作成される。放電は、ＡＣコロナ放電のようなプラズマの形態であり得る。プラズマフッ素化工程によって、フッ素原子は高分子物品の表面上に存在する。フッ素化高分子物品は、例えば、前述のようなハイドロチャージ技術等を使用して帯電され得る。プラズマフッ素化工程は、ジョーンズ／ライオンズ（Jones/Lyons）他に
50

よる多くの米国特許：特許文献 22、特許文献 23、特許文献 24、特許文献 25、特許文献 26、特許文献 27、及び特許文献 28 に記載されている。フッ素化技術を開示する他の公報としては以下が挙げられる：特許文献 29、特許文献 30、特許文献 31、特許文献 32、特許文献 33、特許文献 34、特許文献 35、及び特許文献 36；特許文献 37 及び特許文献 38；及び特許文献 39。

【特許文献 1】米国特許第 5, 307, 796 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5, 804, 295 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 6, 216, 693 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4, 215, 682 号明細書

【特許文献 5】米国再発行特許第 30, 782 号明細書

10

【特許文献 6】米国再発行特許第 32, 171 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 4, 592, 815 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 5, 496, 507 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 6, 119, 691 号明細書

【特許文献 10】米国特許第 6, 375, 886 号明細書

【特許文献 11】米国特許第 6, 783, 574 号明細書

【特許文献 12】米国特許第 6, 406, 657 号明細書

【特許文献 13】米国特許第 6, 743, 464 号明細書

【特許文献 14】米国特許第 6, 454, 986 号明細書

【特許文献 15】米国特許第 6, 524, 488 号明細書

20

【特許文献 16】米国特許第 6, 627, 563 号明細書

【特許文献 17】米国特許第 5, 025, 052 号明細書

【特許文献 18】米国特許第 5, 099, 026 号明細書

【特許文献 19】米国特許第 5, 411, 576 号明細書

【特許文献 20】米国特許第 5, 472, 481 号明細書

【特許文献 21】米国特許第 5, 908, 598 号明細書

【特許文献 22】米国特許第 6, 397, 458 号明細書

【特許文献 23】米国特許第 6, 398, 847 号明細書

【特許文献 24】米国特許第 6, 409, 806 号明細書

【特許文献 25】米国特許第 6, 432, 175 号明細書

30

【特許文献 26】米国特許第 6, 562, 112 号明細書

【特許文献 27】米国特許第 6, 660, 210 号明細書

【特許文献 28】米国特許第 6, 808, 551 号明細書

【特許文献 29】米国特許第 6, 419, 871 号明細書

【特許文献 30】米国特許第 6, 238, 466 号明細書

【特許文献 31】米国特許第 6, 214, 094 号明細書

【特許文献 32】米国特許第 6, 213, 122 号明細書

【特許文献 33】米国特許第 5, 908, 598 号明細書

【特許文献 34】米国特許第 4, 557, 945 号明細書

【特許文献 35】米国特許第 4, 508, 781 号明細書

40

【特許文献 36】米国特許第 4, 264, 750 号明細書

【特許文献 37】米国特許公報 US 2003/0134515 A1 号明細書

【特許文献 38】米国特許公報 US 2002/0174869 A 号明細書

【特許文献 39】国際特許公報 WO 01/07144 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

フッ素化エレクトレットは多くの濾過用途において好適であるが、一部のフィルターは製品特性、例えば、軍用規格及び NIOSH（国立労働安全衛生研究所）要件（2003 年 9 月 30 日の NIOSH による化学、生物、放射性物質、核兵器（CBRN）の空気清

50

浄避難用呼吸マスク、添付Aの基準書及び2003年4月4日のNIOSHによる化学、生物、放射性物質、核兵器（CBRN）の全面式空気清浄避難用呼吸マスク（APR）、付録Aの基準書）を満たすために強化された熱安定性を必要とする。エレクトレット濾材が長時間高温において帯電の低下に抵抗する場合において用途は存続する。以下で記載される本発明は、この必要性に取り組み、従って、長時間高温に曝露されても優れた油性ミスト濾過特性を有するエレクトレット物品を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は付与される電荷を有し、1種類以上のヘテロ原子を包含し、約200未満のフルオロ飽和度を有し、約40%以上のフッ素原子百分率を有する高分子材料を含む新規のフッ素化高分子物品を提供する。本発明のエレクトレット物品は、1種類以上のヘテロ原子、約200以下のフルオロ飽和度、及び約40%を超えるフッ素原子百分率を有するという点で既知のフッ素化エレクトレット物品と異なる。本発明者等はかかる特徴を有する高分子エレクトレット物品は温熱条件における圧力下で濾過特性の向上を示すことができることを発見した。

10

【0009】

本発明はフッ素化エレクトレット物品の新規の作成方法を提供し、この方法は、（a）フッ素含有種及び窒素含有種を含有する人工空气中に生成されるプラズマ中の非導電性高分子材料をフッ素化する工程であって、このフッ素化は大気未満の圧力において起こる工程と、（b）前記高分子材料に永続的な電荷を付与する工程とを含む。本発明の方法は、フッ素化工程が大気未満の圧力下で窒素含有種が存在するプラズマ内で起こるという点で、既知のフッ素化エレクトレット物品の作成方法とは異なる。本出願人は、本発明に従って作成されたエレクトレット物品は有利な性能特性を提供できる異なる表面化学を有し得ることを発見した。

20

【0010】

エレクトレット物品の濾過性能は、当該技術分野で「品質因子」又は「Q値」として表されるパラメータを使用して通常は特徴付けられる。Q値は、粒子通過及び圧力低下パラメータの融合として濾過性能を特徴付ける。前述の通り、一部のフィルターにおいては濾過製品仕様書に適合させるために向上した熱安定性を必要とする。エレクトレット濾材が高温において電荷の低下に抵抗するであろう場合に用途は存続する。本出願人は、促進高温時効の曝露後に本発明のエレクトレット物品を試験した際に、著しい品質因子を示すデータが維持され得ることを明らかにした。特に、本出願人は、本発明のエレクトレット物品が100℃の時効において9時間後に著しい品質因子を提供できることを示している。本試験によるQ値は「Q9」と表される。本発明のエレクトレット物品は長時間における高温下での「時効」に関わらず、優れた濾過有効性を維持できる。

30

【0011】

本発明におけるこれら及び他の特徴は図面及び発明を実施するための最良の形態においてより完全に示され且つ記載され、参照番号は同様の部分を表すのに使用される。しかしながら、図面及び説明は例示のみを目的とするものであり、本発明の範囲を故意に制限するように読まれるべきではないことを理解すべきである。

40

【0012】

用語解説

以下に記載される用語は、定義されるような意味を持つ。

【0013】

「エアゾール」は、固体又は液体形状に懸濁した粒子を含有するガスを意味する。

【0014】

「フッ素原子百分率」は、X線光電子分光法（XPS）を使用するフッ素の表面濃度を測定する方法によるフッ素量を意味する。

【0015】

「バックグラウンド値」は、系（窒素以外の全ヘテロ原子であり；窒素バックグラウン

50

ド値は0.0040である)におけるノイズと区別することができないスペクトル信号以下の点を意味する。

【0016】

「汚染物質」は、一般的に粒子であるとみなされないが呼吸するのに有害であり得る(例えば、有機蒸気)粒子及び/又は他の基質を意味する。

【0017】

「誘電体」は、直流に対する非導電性を意味する。

【0018】

「エレクトレット」は、準永続電荷を示す誘電体物品を意味する。

【0019】

「電荷」は、電荷分離があることを意味する。

【0020】

「繊維性」は、加工繊維及び可能な他の成分を意味する。

【0021】

「繊維エレクトレットウェブ」は、繊維を含有し、及び少なくとも準永続電荷を保有する織布又は不織布ウェブを表す。

【0022】

「フッ素化」は、物品の表面へのフッ素原子の載置を意味する。

【0023】

「フッ素含有種」は、例えばフッ素原子、フッ素元素、及びフッ素含有ラジカルを包含するフッ素原子を含有する分子及び部分を意味する。

【0024】

「ヘテロ原子」は、炭素、水素、または酸素以外であって、フッ素と反応して安定した結合を形成し、限定はしないが、P、N、B、Si、及びSが挙げられる任意の原子を意味する(ヘテロ原子は、以下に示す「ヘテロ原子測定」において「バックグラウンド値」を超える際、高分子材料中に存在すると見なされる)。

【0025】

「非導電性」は、室温(22℃)において約 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える体積抵抗率の保有を意味する。

【0026】

「不織布」は、織物以外の手段によって繊維又は他の構成成分がまとめて保持される構造又は構造の一部分を意味する。

【0027】

「永続電荷」は、エレクトレット物品が採用される製品の、少なくとも一般的に認められている耐用年数の間にエレクトレット物品中に存在する電荷を意味する。

【0028】

「プラズマ」は、分子又は原子が効果的にイオン化され、電荷が自由に流れることを可能とする物質の状態を意味する。

【0029】

「高分子」は、規則的又は不規則に配列される繰り返し結合分子単位又は群を含有する有機材料を意味する。

【0030】

「高分子の」は、高分子及び可能な他の成分の含有を意味する。

【0031】

「高分子繊維形成材料」は、高分子を含有するか、又は高分子を生成でできるモノマーを含有し、及び場合によっては他の成分を含有し、及び固体繊維中に形成されることのできる組成物を意味する。

【0032】

「準永続」は、周囲大気条件下(22℃、101,300パスカル(Pa)大気圧、湿度50%)で有意に測定可能となるのに十分な時間において、物品中に存在する電荷を意

10

20

30

40

50

味する。

【0033】

「短繊維」は、典型的には約2～約25センチメートルである一般的に規定された長さ
に切断され、少なくとも15マイクロメートルの繊維直径を有する繊維を表す。

【0034】

「表面フッ素化」は、表面（例えば、高分子物品の表面）上のフッ素原子の存在を意味
する。

【0035】

「表面変性された」は、本来の状態から変更された表面における化学構造を意味する。

【0036】

「熱可塑性」は、目立った化学的变化をせずに、熱に曝露された際に軟化し、冷却され
た際に硬化する高分子材料を意味する。及び

【0037】

「ウェブ」は、2次元において3次元よりも有意に大きく、空気透過性である構造を意
味する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

本発明の好ましい実施形態の説明において、特定の専門用語が明瞭化を目的として使用
される。しかしながら、本発明は特定の用語が選択されるように制限することを意図せず
、各用語が同様に働く技術等価物を包含するように選択されることを理解すべきである。

【0039】

本発明に使用するのに好適なウェブは風成加工、湿式加工、水流交絡、スパンボンド加
工及びメルトブローン加工を包含する様々な技術から作成されて良く、ヴァンA・ウェン
テ (Van A. Wente) による「超微細熱可塑性繊維 (Superfine Thermoplastic Fibers)」
（『インダストリアルアンドエンジニアリングケミストリー (Indus. Engr. Chem.)』第
48巻、1342～46頁）、及びヴァンA・ウェンテ (Van A. Wente) による「超微細
有機繊維 (Super Fine Organic Fibers)」という題でアメリカ海軍調査研究所 (Naval R
esearch Laboratories) の調査書第4364号（1954年5月25日発行）に記載され
ている。これらの技術の組み合わせを使用して、及びかかる繊維の組み合わせから作成さ
れたウェブも使用し得る。特にメルトブローンマイクロファイバーである、マイクロファ
イバーはフィルターとして使用される繊維ウェブに使用するのに好適である。本文書に使用
される際、「マイクロファイバー」は約25マイクロメートル以下の有効直径を有する
繊維を意味する。有効繊維直径は、デイビスC. N. (Davies, C.N.) による「浮遊粉塵
及び粒子の分離 (The Separation of Airborne Dust and Particles)」（『インスティ
テューションオブメカニカルエンジニアズ (Inst. Mech. Engrs)』、ロンドンプロシー
ディング (LONDON Proc) 発行第1B号（1952年））の等式番号12を使用して計算
され得る。濾過用途において、マイクロファイバーは典型的には20マイクロメートル未
満、より典型的には約1～約10マイクロメートルの有効繊維直径を有する。繊維状フィ
ルムから作成される繊維も使用され得る。例えば、ヴァン・テュルンハウト (Van Turnou
t) による米国再発行特許第30,782号、同32,171号、米国特許第3,998
、916号、同4,178,157号を参照のこと。

【0040】

短繊維はウェブの嵩張りを改良する、つまり密度を削減するためにマイクロファイバー
と組み合わせられても良い。ウェブ密度を削減することでウェブに対する圧力低下が減少し
、それによって空気がフィルターを通るのを容易にすることができる。圧力低下の削減は
、特に着用者にとって呼吸マスクがより快適になるので、個人向け呼吸用保護具において
特に望ましい。圧力低下の減少によって、フィルターを通して空気を吸い込む際にエネル
ギーをより必要としない。陰圧マスクを着ける呼吸マスク着用者、つまり、フィルターを
通して着用者の肺から空気を吸い込むのに陰圧を必要とする呼吸マスクは、濾過された空
気で呼吸するのが困難なものとして機能しなくて良い。エネルギー要件の減少は、電動濾

10

20

30

40

50

過システムにおいても有益であり、ファンの作動に関連するコストを削減し、電池式システムにおける電池の耐用年数を延ばす。典型的な不織布繊維フィルターにおいて、約90重量パーセント以下、より典型的には70重量パーセント以下の短繊維が存在する。典型的には、残りの繊維はマイクロファイバーである。短繊維を含有するウェブの例が、ハウサー（Hauser）による米国特許第4, 118, 531号に記載されている。

【0041】

活性粒子もまた、吸着目的、触媒目的、及び他の様々な目的においてエレクトレットウェブに包含され得る。例えば、センカス（Senkus）他による米国特許第5, 696, 199号には好適である様々な種類の活性物質が記載されている。活性炭又はアルミナ等の吸着特性を有する活性粒子は、濾過操作中に有機蒸気を取り除くためにウェブ中に包含され得る。活性粒子は約95体積パーセントまでの量でウェブ中に存在し得る。粒子装荷不織布ウェブは、例えば、ブラウン（Braun）による米国特許第3, 971, 373号、アンダーソン（Anderson）による米国特許第4, 100, 324号、コルピン（Kolpin）他による米国特許第4, 429, 001号に記載されている。

【0042】

高分子は熱可塑性有機非導電性高分子を包含するエレクトレット物品の製造に使用するのに好適であり得る。これらの高分子は、一般的に高品質の捕獲電荷を保持でき、及びメルトブロー装置又はスパンボンディング装置などを通して繊維に加工できる。用語「有機」は炭素原子を包含する高分子の主鎖を意味する。好ましい高分子類には、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンオレフィンのようなポリオレフィン、1つ以上のこれらの高分子を含有する混合物又は共重合体、及びこれらの高分子の組み合わせが挙げられる。他の高分子には、ポリエチレン、他のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、及びこれらの高分子の組み合わせが挙げられ、及び任意で他の非導電性高分子は高分子繊維形成材料としてか、又は他のエレクトレット物品を製造するために使用され得る。

【0043】

高分子エレクトレット物品、特に繊維は、複数の高分子成分を有するように押し出されることが可能であるか、又は別の方法で形成され得る。クルーガー及びデュールド（Krueger and Dyrud）による米国特許第4, 729, 371号及びクルーガー及びメイヤー（Krueger and Meyer）による米国特許第4, 795, 668号及び同4, 547, 420号を参照のこと。異なる高分子成分は、例えば2成分繊維を作成する繊維の長さに沿って同心円状又は縦方向に配列され得る。繊維は、「巨視的に均質」なウェブ、すなわち各々が同一の一般組成を有する繊維から作成されるウェブを形成するように配列され得る。

【0044】

繊維は、他の好適な添加剤と共にこれらの高分子から形成され得る。可能な添加剤は、熱安定性有機トリアジン化合物であって、この化合物又はオリゴマーはトリアジン環中のものに加えて少なくとも1つの窒素原子を含有する。ルソー（Rousseau）他による米国特許第6, 268, 495号、同5, 976, 208号、同5, 968, 635号、同5, 919, 847号、及び同5, 908, 598号を参照のこと。水流によるエレクトレット電荷を高めることが知られている他の添加剤は、チバガイギー社（Ciba-Geigy Corp）から入手可能なチマソープ（Chimassorb）（商標）944LF（ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ]-s-トリアジン-2, 4-ジイル][[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]）である。

【0045】

本発明に使用される繊維はアイオノマー、特にエチレン及びアクリル酸又はメタクリル酸もしくは双方との金属イオン中和重合体を含有する必要がなく、濾過用途において好適な繊維製品を製造する。不織布繊維エレクトレットウェブは、金属イオンによって部分的に中和された酸性基を有する5〜25重量パーセントの（メタ）アクリル酸を含有しない上述の高分子から好適に製造され得る。

【0046】

添加剤を含有する繊維は、高分子及び添加剤の熱熔融混合物の成形後にクエンチされて良く、次にアニーリング及び帯電工程が続く、エレクトレット物品が形成される。向上した濾過性能は本方法でエレクトレットを作成することで物品に付与され得る。ルソー（Rousseau）他による米国特許第6,068,799号を参照のこと。エレクトレット物品はまた、低濃度の抽出可能な炭化水素（3.0重量%未満）を有するために作成され、帯電性能を向上する。ルソー（Rousseau）他による米国特許6,776,951号を参照のこと。

【0047】

本発明に従って、エレクトレット物品を製造するのに使用される高分子材料は、好ましくは室温で $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を有する。より好ましくは、体積抵抗率は約 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。高分子繊維形成材料の抵抗率は、標準試験ASTM D257-93に従って測定され得る。メルトブロー繊維のようなエレクトレット物品を作成するのに使用される高分子繊維形成材料もまた、導電性を増加するかさなければ帯電を受け入れ保持するエレクトレット物品の能力を妨げ得る帯電防止剤のような成分を実質的に含むべきでない。

【0048】

呼吸マスクフィルターにおける不織布高分子繊維ウェブを含むエレクトレットは、典型的に1平方メートル当たり約2~500グラム（ g/m^2 ）、より典型的には約20~150 g/m^2 の範囲の「坪量」を有する。坪量はフィルターウェブの単位領域当たりの質量である。かかる不織布高分子繊維ウェブの厚みは、典型的には約0.25~20ミリメートル（mm）、より好ましくは約0.5~2mmである。繊維エレクトレットウェブにおける多層は、一般的にはフィルター要素に使用される。繊維エレクトレットウェブのソリディティ（solidity）は、典型的には約1~25、より典型的には約3~10である。

【0049】

本発明のエレクトレット物品は、着用者の少なくとも鼻及び口を被覆するのに適用される濾過マスク中のフィルターに使用され得る。

【0050】

図1は、本発明に従って製造された帯電不織布ウェブを含有するように作成された濾過フェイスマスク10の例を示す。一般にカップ型の本体部分12が着用者の鼻及び口に合うように適合される。本体部分12は、吸入した空気が通ることができるように多孔質である。エレクトレット濾材はマスク本体12上（典型的には実質的に全表面領域を被覆する）に配置され、吸入した空気から汚染物質を取り除く。着用者の鼻上でぴったりした適合を維持するのを助けるために、マスク本体上に鼻適合クリップ13が載置される。鼻クリップは、カスティリヨンス（Castiglione）による米国デザイン特許第412,573号及び同5,558,089号に記載するように「M型」クリップであって良い。ストラップ又はハーネスシステム14は着用者の顔上のマスク本体12を支持するために提供され得る。デュアルストラップシステムが図1に示されているけれども、ハーネス14は単一のストラップ16を採用しても良く、他の様々な形状であって良い。例えば、ジャプンチック（Japuntich）他による米国特許第4,827,924号、セッパラ（Seppalla）他による米国特許第5,237,986号、及びバイラム（Byram）による米国特許第5,464,010号を参照のこと。マスク内部からの呼吸を迅速にパージするために、呼吸弁をマスク本体上に搭載することが可能である。例えば、ジャプンチック（Japuntich）他による米国特許第5,325,892号、同5,509,436号、同6,843,248号及び同6,854,463号を参照；また、パウワーズ（Bowers）による米国再特許第37,974号も参照のこと。

【0051】

図2はマスク本体12の断面の一例を示す。マスク本体12は、数字18、20、及び22で示されるように複数の層を有する。エレクトレット濾材は、繊維の交点において繊維と他の繊維とを結合させることができる、外部熱可塑性成分を有する2成分繊維のよう

10

20

30

40

50

な、熱によって結合する繊維から作成される形成層のような他の層によって支持され得る。層 18 は外部形成層とすることができ、層 20 は濾過層であって良く、及び層 22 は内部形成層であり得る。形成層 18 及び 22 は濾過槽 20 を支持し、マスク本体 12 の形状を提供する。用語「形成層」が本明細書で使用されるが、最も外側の層が濾過層の保護及びガス流の前濾過のような主機能を果たす場合であっても、形成層は他の機能も有する。また、用語「層」が使用されるが、所望の厚み又は重量を得るために 1 つの層が実際にはいくつかの層を含んでも良い。ある実施形態において、単一、一般的には内部である形成層がフェイスマスク内に包含されるが、2 つの形成層が使用される場合、例えば図 2 に示すように 1 つが濾過層の各側面上にある場合、形成がより永続的かつ便利に達成できる。形成層の例が以下の特許に記載されている：バーグ (Berg) による米国特許第 4, 536, 440 号、デュールド (Dyrud) 他による米国特許第 4, 807, 619 号、クロンザー (Kronzer) 他による米国特許第 5, 307, 796 号、バージオ (Burgio) による米国特許第 5, 374, 458 号、及びスコブ (Skov) による米国特許第 4, 850, 374 号。図 1 及び 2 に例示されるマスク本体は一般的に丸いカップ型の形状であるが、他の形状を有しても良い。例えばジャプンチック (Japuntich) 他による米国特許第 4, 883, 547 号を参照のこと。

【0052】

図 3 は本発明のエレクトレット物品をフィルターとして使用し得る他の呼吸マスク 24 を示す。呼吸マスク 24 は自身に固定されるフィルターカートリッジ 28 を有するエラストマーのマスク本体 26 を包含する。マスク本体 26 は典型的には人の鼻及び口にぴったりと合うようなエラストマーのフェイスピース 30 を包含する。フィルターカートリッジ 28 は、着用者に吸入される前に汚染物質を捕獲するために本発明のエレクトレット濾材を含有し得る。フィルター要素は、本発明の高分子エレクトレットフィルター物品自体か、又は活性炭床のようなガス状フィルターと結合した状態を包含する。多孔質のカバー又はスクリーン 32 はフィルター要素の外部表面を保護するフィルターカートリッジ上に提供される。本発明のエレクトレット濾材が使用され得る際の他のフィルターカートリッジの例は、例えば、ブロストロム (Brostrom) 他による米国再特許第 35, 062 号又はバーンス及びレイチェル (Burns and Reischel) による米国特許第 5, 062, 421 号に記載のフィルターカートリッジのような呼吸マスクにおけるフィルターカートリッジに使用され得る。これらの特許に示されるように、複数のフィルターカートリッジが使用され得る。カートリッジもまた、取り外しが可能で再配置が可能であり得る。さらに、本発明の濾材は電動式空気清浄呼吸マスク (PAPR) のフィルターカートリッジに使用され得る。PAPR の例は、ベネット (Bennett) 他による米国特許第 6, 666, 209 号及びクック (Cook) 他による米国特許第 6, 575, 165 号に示される。さらに、本発明の濾材はエスケープフードのフィルターカートリッジに使用され得る。マーティンソン (Martinson) 他による米国デザイン特許第 480, 476 号、及びレスニック (Resnick) による米国特許第 6, 302, 103 号、6, 371, 116 号、6, 701, 925 号を参照のこと。

【0053】

図 4 は濾材配列 40 の斜視図を示す。配列 40 の構造は、配列 40 の第 1 側面 44 上に入口 43、及び配列 48 の第 2 側面上に出口 46 を有する複数の流路 42 を含んで良い。流路は、波形又はミクロ構造化層 50 及びキャップ層 52 によって画定され得る。曲線状層 50 は 1 つ以上の頂点又は谷部分においてキャップ層 52 と結合され得る。構造化部材及び平面部材の複数の層を積み重ねることで、マイクロチャンネル配列が達成され得る。流路は高アスペクト比を有する傾向があり、フィルム層は優れた捕獲効率を有する物品 40 を提供するために好ましくは帯電している。第 1 側面 44 から第 2 側面 48 への配列 40 に対する圧力低下は極僅かである。

【0054】

したがって、濾過目的で使用される非繊維性エレクトレット物品は、フィルム状、ミクロ構造化表面、又は多数のミクロ構造化チャンネルの形態を採り得る。非繊維性エレクトレ

10

20

30

40

50

ット物品の例は、インスレー (Insley) 他による米国特許 6, 752, 889 号、インスレー (Insley) 他による米国特許第 6, 280, 824 号、ヴァン・テュルンハウト (Van Turnout) による米国特許第 4, 016, 375 号、及びラザフォード (Rutherford) による米国特許第 2, 204, 705 号に記載されている。

【0055】

フッ素化

本発明のフッ素化エレクトレットは、化学反応、吸着、縮合、又は他の好適な手段によって、フッ素含有種を気相から物品へ変えることで調製できる。高分子物品は、任意で放電加工表面の存在下でフッ素化され、次に物品を帯電させてフッ素化エレクトレットを製造することができる。あるいは、本発明の物品はまず帯電され、次にフッ素化されても良い。

10

【0056】

高分子物品の表面は、高分子物品をフッ素含有種を包含する大気に曝露することでフッ素原子を含有するように加工され得る。フッ素化工程は大気圧下で実行され得るが、好ましくは大気圧未満、より好ましくは減圧下で実行される。「減圧」は、700 パスカ (Pa) 未満の圧力を意味する。好ましくは、圧力は 140 Pa 未満である。フッ素化工程は好ましくは、フッ素原子を物品の表面に添加するのを阻害する汚染物質を防ぐために、人口空気中で実行される。用語「人工」は、フッ素化が起こるチャンバ内で大気の組成を調節することのできる能力を装置が有することを意味する。大気は、好ましくは酸素及び他の所望でない成分を実質的に含まない。大気は、典型的には 1% 未満、好ましくは 0.01% 容量の酸素又は他の所望でない成分を含有する。

20

【0057】

大気中に存在するフッ素含有種は、室温で気体であるか、熱すると気体になるか、又は蒸発できるフッ素化合物から得ることができる。フッ素含有種の有用な源の例としては、フッ素原子、フッ素元素、フッ化炭素 (例えば、 CF_4 、 C_3F_6)、フッ化硫黄 (例えば、 SF_6)、フッ化窒素 (例えば、 NF_3)、及び PF_3 、 BF_3 、 SiF_4 、ヘキサフルオロプロピレンオキシド (HFPO)、オクタフルオロテトラヒドロフラン (OFTHF) のような無機フッ化物、及びこれらの組み合わせが挙げられる。フッ素含有種の大気は、希ガスヘリウム、アルゴン等のような不活性希釈ガス、及びこれらの組み合わせも挙げられる。窒素も希釈剤として使用し得る。

30

【0058】

フッ素化工程中に適用される放電は、フッ素含有種の源の存在下で適用される高分子物品の表面化学を加工することができる。放電は、例えばグロー放電プラズマ、コロナプラズマ、無音放電プラズマ (誘電体バリア放電プラズマ及び交流コロナ放電とも表される) 等のプラズマ、及び、例えば大気圧におけるグロー放電プラズマ、及び擬似グロー放電等のハイブリッドプラズマの形態であり得る。ジョーンズ/ライオンズ (Jones/Lyons) 他による米国特許第 6, 808, 551 号、第 6, 660, 210 号、第 6, 562, 112 号、第 6, 432, 175 号、第 6, 409, 806 号、第 6, 398, 847 号及び第 6, 397, 458 号を参照のこと。好ましくは、プラズマは減圧下で AC プラズマである。有用な表面加工放電工程の例は、ストロベル (Strobel) 他による米国特許第 5, 244, 780 号、同 4, 828, 871 号及び同 4, 844, 979 号に記載されている。

40

【0059】

他のフッ素化工程には、高分子物品をフッ素元素に対して不活性である液体に浸漬し、液体にフッ素元素ガスを通して泡立てて液体表面フッ素化物品を製造することを包含する。フッ素に対して不活性である有用な液体の例は、例えば、パフォーマンス液体 (Performance Fluid) PF5002 (3M 社 (3M Company) から商業的に入手可能) 等の過ハロゲン化液体を包含する。液体中を通して泡立てられたフッ素元素含有ガスには、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0060】

50

所定の流速において、Q 9 値が高いほど、エレクトレットの濾過性能は向上する。好ましいエレクトレットは少なくとも約 1.5/mmH₂O (9.8 Pa)、好ましくは少なくとも約 1.7/mmH₂O (9.8 Pa)、より好ましくは少なくとも約 2.0/mmH₂O (9.8 Pa) の Q 9 値を有する。Q 9 は、以下に記載する試験に従って決定され得る。熱安定性の向上にも比例する、熱刺激放電電流 (TSDC) 値の向上は、本発明によって達成され得る。ポリプロピレンを含有する好ましいエレクトレットは、130℃、より好ましくは140℃を超える TSDC ピーク値を有する。

【0061】

フッ素表面濃度は、X線光電子分光法又はXPSとしても既知の電子分光法 (ESCA) を使用することで確認される。本発明のエレクトレットの表面は、XPSで分析される際、約40～約65のフッ素原子百分率を示す。XPA分析は、試料の最外側の表面の元素成分 (つまり約30～100 Å) を分析する。

10

【0062】

エレクトレットは、エレクトレットの表面において約200未満、好ましくは180未満、及び約120未満であり得るフルオロ置換度 (FSR) も有する。下端において、FSRは典型的に約30～35を超える。フルオロ置換度、FSRは、試料のフッ素原子百分率を飽和／不飽和率で割ることで測定され得る。フッ素原子百分率及び飽和／不飽和度は、以下に示すXPS及びToF-SIMS手順を使用して測定され得る。

【0063】

本発明のフルオロ飽和度を達成するために、エレクトレット物品は好ましくは、約4パスカル未満まで圧力が抜かれ、所望の稼働圧力を達成するためにポンプ流量を調節しながら、目的とするフッ素化大気を連続供給することによって補充する系で調製 (フッ素化) される。本発明者は、フッ素化工程を交流電力放電を使用する減圧下で行うことが便利であることを発見した。

20

【0064】

自身の「バックグラウンド値」を超えて検出可能である場合、ヘテロ原子はエレクトレット物品中に存在すると見なされる。ヘテロ原子は好ましくは、バックグラウンド値の約100%を超え、より好ましくはバックグラウンド値の約500%を超え、及びさらにより好ましくはバックグラウンド値の約1000%を超えてエレクトレット物品中に存在する。好ましいヘテロ原子には、S、N、B及びSi及びこれらの組み合わせが挙げられる。他のヘテロ原子には、例えば、P、As、U、W、Ti及びFeが挙げられる。

30

【0065】

電荷の付与

エレクトレット電荷は、様々な方法を使用して高分子物品に付与され得る。高分子材料は、キュービック (Kubik) 他による米国特許第4,215,682号に教示されるようにダイオリフィスから押し出される際、荷電粒子を照射し得る。あるいは、ヴァン・テュルンハウト (van Turnhout) による米国再特許第30,782号;第31,285号及び32,171号、及びワッズウォース (Wadsworth) 他による米国特許第4,375,718号及び5,401,446号、クラッセ (Klasse) 他による米国特許第4,588,537号、及びナカオ (Nakao) による米国特許第4,592,815号に記載されるように、DCコロナ電荷が使用される。高分子物品も、水又は極性液体と接触することで帯電され得る。水の使用を通しての帯電、つまりハイドロチャージに関して記載されている文書には、アンガジュバンド (Angadjivand) 他による米国特許第5,496,507号、同6,119,691号、同6,375,886号、及び同6,783,574号、エイツマン (Eitzman) 他による米国特許第6,406,657号、及びインスレー (Insley) 他による米国特許第6,743,464号が挙げられる。エレクトレット物品も、エイツマン (Eitzman) 他による米国特許第6,454,986号に教示されるように水以外の極性液体に曝露されることで帯電され得る。ハイドロチャージは、操作が簡単で環境に優しい容易に入手できる材料を使用するので、繊維への電荷の付与に関して好ましい方法である。ハイドロチャージは本発明と一緒に使用される際、より高いQ 9 値も提供する

40

50

。帯電工程は物品の1つ以上表面に適用され得る。

【0066】

ハイドロチャージ法は、正電荷及び負電荷の双方を繊維上に堆積し、正電荷及び負電荷はウェブ中を不規則に分散する。不規則な電荷分散は非極性ウェブを製造しやすい。したがって、水のような極性液体によって帯電される不織布繊維エレクトレットウェブは、ウェブ平面に対して垂直な平面中で実質的に非極性であり得る。このように帯電される繊維は、アンガジュバンド (Angadjivand) 他による米国特許第6, 119, 691号の図5Cに示される電荷配置を概念的に示す。繊維ウェブがコロナ帯電操作に供される際も、本発明の図5Bに示されるものと同様の電荷配置を示すであろう。ハイドロチャージのみを使用して帯電された繊維から形成されたウェブは、典型的にウェブの全体積に非極性の捕獲電荷を有する。「実質的に非極性の捕獲電荷」は、分母が電極表面領域である場合に、熱刺激放電電流 (TSDC) 分析を使用して $1 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 未満の検出可能な放電電流を示す繊維性エレクトレットウェブを表す。この電荷配置はウェブをTSDCに供することで示され得る。有用なハイドロチャージ工程の1例としては、ウェブへ濾過向上性エレクトレット電荷を付与するのに十分な圧力および時間で水噴出又は水滴流を物品に衝突させ、次に、その物品を乾燥することを包含する。アンガジュバンド (Angadjivand) 他による米国特許第5, 496, 507号を参照のこと。物品に付与される濾過向上性エレクトレット電荷を最適化するのに必要な圧力は、使用される噴霧器の種類、物品が形成される高分子の種類、高分子への添加剤の濃度、及び物品の厚み及び密度によって変化する。約69 kPa (10 psi) ~ 約3450 kPa (500 psi) の範囲内の圧力が好適である。水噴出又は水滴流は、任意の好適なスプレー装置によって提供され得る。有用なスプレー装置の1つの例は、水力絡み合い繊維に使用される装置である。

【0067】

本文書に記載の方法によって形成されたフッ素化エレクトレットは、例えば、マイク、ヘッドフォン及びスピーカーのような電気音響装置中の静電気要素、液体フィルター、例えば、高容量静電発電機、静電記録装置、呼吸マスク (例えば、前置フィルター、キャニスタ及び交換可能なカートリッジ)、加熱、換気、空調、及びフェイスマスクにおける塵粒制御装置として使用するのに好適である。

【0068】

X線電子分光法 (XPS) を使用するフッ素の表面濃度の決定法

X線電子分光法 (XPS) は、軟X線ビーム ($\text{Al K}\alpha$ 、1486.6 eV) をプローブとして使用する表面分析法である。X線は材料に放射線を当て、運動エネルギー及び強度によって特徴付けられる光電子を産生する。光電子の運動エネルギーは、元素及びそれらの化学的状態の定量的な形成を提供し得る。XPSは、試料表面の最も外側である30 nm ~ 100 Åをプローブする。XPSは、約0.1原子%まで検出制限を下げ、水素及びヘリウムを除く実質的に全ての元素に敏感である。

【0069】

XPS測定は、単色 $\text{Al K}\alpha$ X線励振源及び球面型分析器を備えるクラトスアクシスウルトラスペクトロメーター (Kratos Axis Ultra Spectrometer) (英国、マンチェスターのクラトスアナリティカル社 (Kratos Analytical)) を使用して試料材料上で行われた。スペクトロメーターは168ワット (W) (14 kV, 12 mA) と同じか近いX線源を有した。全ての記録されたスペクトルにおける光電子の取出し角は、試料表面に対して90°Cであった。クラトスシステムは、約800マイクロメートル (μm) $\times$ 600 μm の試料領域を有する。分析中の真空系における圧力は、 7.0×10^{-6} パスカル (Pa) 以下であった。

【0070】

XPS法を使用することで、試料材料から幅広いスキャン調査が得られた。幅広いスキャン調査スペクトルは、材料の表面上に存在する元素の特徴である光電子を含有する。表面組成物 (原子%) は、器具の原子感度因子を計上するために線上バックグラウンド除去及び収集を用いてコアレベルの光電子ピークの関連領域から得られる。クラトススペクト

ロメーターの性能は、ポリ（テトラフルオロエチレン）（P T F E）試料の分析によって変化し、フッ素原子％（A P F）＝67及び炭素原子％＝33の実験値を示した。これらの値は、P T F E理論化学量論と極めて良く一致している。

【0071】

使用される典型的な調査及び炭素1sの器具設定が以下の表1に示される：

【0072】

表1

分析	通過エネルギー (eV)	スキャン長 (eV)	eV/データポイント (eV)	時間/データポイント (ms)	スウィープ数
調査	160	0~1100	0.5	55	6

10

【0073】

T o F－S I M Sを使用する飽和／不飽和率の決定法：

飛行時間型二次イオン質量分析（T o F－S I M S）は、試料に照射するのにキロボルトエネルギーイオン（一次イオン）のパルスビームが使用される表面分析法であって、これによって表面がスパッタリングされる。スパッタリング中、中性及びイオン化原子及び分子種は表面から放出される。イオン化種は「二次イオン」と表され、一次イオンの照射と区別される。1つの極性における二次イオンは、飛行管を移動し検出システム及び軽量システムに到達する場合、電界において加速され質量分析計へ向かう。フラグメントが同時に試料表面から出発し、同一の加速電圧に供された結果、より軽いフラグメントはより重いものよりも前に検出システムに到達する。フラグメントの「飛行時間」は質量の平方根に比例し、飛行中の異なる質量は分離され、個別に検出され得る。分析中、測定される量はフラグメントの質量をフラグメントの電荷で割ったものである（m/z）

20

【0074】

T o F－S I M S分析は、400 μm×400 μmの試料領域上でラスターされる15キロボルト（k e V）G a⁺一次イオンビームを備えるフィジカルエレクトロニクストリフトIインスツルメント（Physical Electronics Trift I instrument）（ミネソタ州、エデンプレイリー（Eden Prairie））を使用して試料上で行われた。T o F－S I M Sは材料の最も外側の10～20 Åにおいて化学情報を提供し、陽イオン及び陰イオンモードの双方において炭化水素のスペクトルを生成し、1000原子質量単位（u）の質量まで広がり、超える。C₃F₈フッ素化ウェブの陰イオンスペクトルの分析は、完全飽和から高度不飽和まで変化することで炭化水素イオンを明らかなオリゴマー系に分離することができることを示した。より顕著な系は以下である：

30

【0075】

C_nF_{2n+1}⁻、式中、n＝1、2、... 完全飽和系（例：C₄F₉⁻、C₈F₁₇⁻）

【0076】

C_nF_{2n-1}⁻、式中n＝3、4、... 不飽和系（例：C₄F₇⁻、C₈F₁₅⁻）

【0077】

C_nF_{2n-3}⁻、式中n＝6、7、... 不飽和系（例：C₇F₁₁⁻、C₈F₁₃⁻）

40

【0078】

C_nF_{2n-5}⁻、式中n＝8、9... 高度不飽和系（例：C₈F₁₁⁻、C₁₀F₁₅⁻）

【0079】

一般的に、これらのイオン系はそれぞれ高質量において次第に収まる傾向のある強度分布を示す。不飽和イオン系は、n＝3を超える不飽和イオン系が試料上に堆積される高度分岐フルオロポリマーコーティングを示す一方で、フッ素化直接試料を主として示す。

【0080】

飽和／不飽和率（S U R）は以下の式を使用して計算される：

50

【数 1】

$$SUR = C_s / C_u \text{ (無次元)}$$

前提：

【数 2】

$$C_s = \sum_{n=4}^8 C_n F_{2n+1} \text{ 飽和イオン数}$$

【数 3】

$$C_u = \sum_{n=4}^8 C_n F_{2n-1} + \sum_{n=6}^9 C_n F_{2n-3} + \sum_{n=8}^{10} C_n F_{2n-5} \text{ 不飽和イオン数}$$

10

【0 0 8 1】

「 $C_x F_y$ 」は以下の表 2 で特定されるスペクトル位置での所定の構造におけるイオン数である：

【0 0 8 2】

表 2

イオン構造	見かけの質量のスペクトル (m/z)	低質量のスペクトル (m/z)	高質量のスペクトル (m/z)
$C_4 F_9$	219	218. 329	219. 953
$C_5 F_{11}$	269	268. 146	270. 036
$C_6 F_{13}$	319	318. 218	319. 981
$C_7 F_{15}$	369	368. 174	369. 953
$C_8 F_{17}$	419	418. 146	419. 942
$C_4 F_7$	181	180. 356	181. 87
$C_5 F_9$	231	230. 312	231. 843
$C_6 F_{11}$	281	280. 191	281. 887
$C_7 F_{13}$	331	330. 218	331. 87
$C_8 F_{15}$	381	380. 312	381. 887
$C_6 F_9$	243	242. 191	243. 887
$C_7 F_{11}$	293	292. 174	293. 942
$C_8 F_{13}$	343	342. 202	343. 925
$C_9 F_{15}$	393	392. 174	393. 942
$C_8 F_{11}$	305	304. 163	305. 914
$C_9 F_{13}$	355	354. 191	355. 87
$C_{10} F_{15}$	405	404. 229	405. 831

20

30

【0 0 8 3】

スペクトル型の図として、図 5 はフッ素化ポリプロピレンブローンマイクロファイバー (BMF) における ToF-SIMS、より詳細には、 $C_4 F_9^-$ イオン種におけるスペクトル記録を示す。プロットは、 $219 m/z$ における $C_4 F_9^-$ イオン付近に徐々に集中するような倍率を提供する。下部のプロットに示されるように、 $218. 329 m/z \sim 219. 953 m/z$ 間の範囲定義における $C_4 F_9^-$ 種のイオン数は 1520 であった。これは飽和／不飽和率 (SUR) の計算に使用される数値である。このようにして、飽和種及び不飽和種の数が所定の実施例において SUR の計算にインプットされる。

40

【0 0 8 4】

フルオロ飽和度

フルオロ飽和度 (FSR) は、試料のフッ素原子% (APF) を飽和／不飽和率 (SUR) で割ることで測定される計算値であって、以下に示される：

【数 4】

$$FSR = APF / SUR$$

【0 0 8 5】

50

熱刺激放電電流 (TSDC)

熱刺激放電電流 (TSDC) 研究は、ピボット電極を備えるソロマット (Solomat) TSC/RMA モデル 91000 (コネチカット州スタムフォード (Stamford) のサーモールドパートナーズ LP 社 (TherMold Partners, L.P.) の熱分析機器から入手可能) を使用して実行された。試験試料は、極性化するために、実質的に非極性の捕獲電荷の前にまず DC コロナ帯電に曝露することで調製した。DC コロナ帯電は、水平に一行に配列した 4 つの荷電バー (「チャージマスターピンナーアーク耐性荷電バー (CHARGE MASTER PINNER ARC RESISTANT CHARGING BAR) の商標として、ペンシルバニア州のハットフィールド (Hatfield) のシムコ社 (Simco Company) から得られる) を使用する周囲条件下で行われる。荷電バーは、バー 1 と 2、2 と 3、及び 3 と 4 間の中央～中央の距離をそれぞれ 7.6 cm、8.3 cm、及び 9.5 cm 空けた。各荷電バーは接地金属プレートに対して 3.5 cm 上に位置付けた。+29 キロボルトの電圧 (接地金属プレートに対して) を各荷電バーにかけた。それらを移動 (2.54 cm/秒) 連続ベルト (ミネソタ州ミネアポリス (Minneapolis) のライトウェイトベルティングコーポレーション (Light Weight Belting Corporation) から得られる品番 8882802A) 上に載置し、荷電バーと金属プレート間を通してベルトを金属プレートに接触し続けることで帯電させた。

10

【0086】

TSDC を決定するのに、コロナ処理ウェブをソロマット (Solomat) TSC/RMA 器具中の電極間に載置した。ソロマット (Solomat) 器具において、温度計を試料に接触はせずに隣接するように配置し、放電温度を記録した。ウェブ試料は任意で高密度、つまり、試料ウェブを通して孔が見られなかった。また、試料はソロマット (Solomat) 器具の上部接触電極を完全に被うのに十分なほど大きかった。電極に対して良好な電氣的接触を確実にするために、ウェブ試料を約 10 の因子による厚みに圧縮した。器具に固定された試料とともに、約 110 kPa の圧力でヘリウムを使用することで試料チャンバから空気をパージした。約 5℃ の圧力にチャンバを冷却するのに液体窒素冷却を使用した。

20

【0087】

試験手順中、試料を器具外で 5℃ で 5 分間保持し、放電が測定されている間 5℃/分 で加熱した。電荷密度は、選択されたピークの各端部の最小のベースライン間を引き、そのピーク未満の領域を積算することで各 TSDC から計算され得る。ピーク最大は、放電電流が最大値を得る温度として定義される。

30

【0088】

熱安定品質因子 (Q9)

試料を炉内で 100℃ において 9 時間おくという第 1 条件による、試験試料における熱安定性品質因子 (Q9) を測定した。条件付けされた試料を冷却し、粒子通過の試験を行った。Q9 はジオクチルフタレート (DOP) の小粒子における粒子通過の測定を元に、試験試料を通して濾過することで計算する。粒子通過は、サーチテスト (CertiTest) (ミネソタ州セントポール (St. Paul) の TSI 社 (TSI, Inc.) の自動フィルター試験機) によって測定した。器具の流速を 1 秒当たり 6.9 センチメートル (cm/秒) の前面速度に一致させて 42.5 リットル/分 (L/分) にセットした。系の粒子中和を停止した。電子圧力計を使用して 6.9 cm/秒 の前面速度負荷における試料にかかる圧力低下を測定した。圧力低下は、1 ミリメートルの水 (mmH₂O (9.8 Pa)) 中で記録した。DOP 通過及び圧力低下は、以下の式における DOP 通過の自然対数 (ln) から Q9 を計算するのに使用される：

40

【数 5】

$$Q9[1/mmH_2O] = \frac{-\ln\left(\frac{DOP \text{ 通過 } (\%)}{100\%}\right)}{\text{圧力低下 } [mmH_2O]}$$

【0089】

Q9 値が向上するということは、加熱条件後の濾過性能の向上を示す。Q9 が低下する

50

ということは、熱曝露における濾過性能の減少と関連する。

【0090】

有効繊維直径

ウェブ試料の平均有効繊維直径（EFD）は、ロンドンの機械技術者協会（Institution of Mechanical Engineers）会議記録1B（1952年）に記載のデービス（Davies）C. N 著「浮遊粉塵及び粒子の分離（The Separation of Airborne Dust and Particles）」に記載の方法にしたがって、式12及び32 L/分の気流速度を使用して計算された。

【0091】

ウェブソリディティ

ウェブの嵩密度をウェブを作成する材料の密度で割ることで、ウェブソリディティを決定した。嵩密度は、ウェブの坪量（ウェブ重量と表面領域の比率）を厚みで割ったものである。ウェブの嵩密度をウェブの既知の領域における重さと厚みを測定することで決定した。ウェブの厚みは、ウェブ試料を平坦な支持材上に載置し、次に298パスカルの負荷圧力でプレート（9.81cm直径、230g）を試料上に下降させて測定した。試料の負荷とともに、プレートと平坦な支持材間の距離も測定した。ウェブ試料重量を試料領域で割ることで非検査物の坪量（BW）を求め、これは平方センチメートル当たりのグラム数（ g/cm^2 ）で記録する。嵩密度をウェブの重量を厚みで割ることで決定し、これは立方センチメートル当たりの（ g/cm^3 ）グラム数で記録した。ウェブソリディティをウェブの嵩密度をウェブが作成される材料の密度で割ることで決定した。高分子又は高分子成分の密度は、供給元が材料の密度を明らかにしていない場合には標準的な手段で測定し得る。ソリディティ（S）は所定の被試験物における個体含有パーセントの無次元フラクションとして記録され、以下のように計算される：

【数6】

$$S = \frac{\rho_{\text{ウェブ}}}{\rho_{\text{材料}}} \times 100\%$$

【0092】

ヘテロ原子測定

材料の表面におけるヘテロ原子の存在をToF-SIMSを使用することで測定した。他の原子種に対するヘテロ原子の量は、スペクトル中の全数に対するヘテロ原子イオンの総数の比をとることで決定した。表3に実施例においてヘテロ原子結合を測定するのに使用されるヘテロ原子種を列挙した：

【0093】

表3

ヘテロ原子	イオン構造	スペクトルピーク位置 (m/z)
S	SF ₃ ⁻	89
S	SF ₅ ⁻	127
N	CF ₂ N ⁻	64
N	CF ₄ N ⁻	102
N	C ₂ F ₄ N ⁻	114
N	C ₂ F ₆ N ⁻	152
N	C ₃ F ₆ N ⁻	164
N	C ₃ F ₈ N ⁻	202
N	C ₄ F ₈ N ⁻	214
B	¹⁰ B ⁺	10
B	¹¹ B ⁺ (ホウ素同位体)	11
Si	²⁸ Si ⁺	28
Si	²⁹ Si ⁺	29
Si	³⁰ Si ⁺ (シリコン同位体)	30

【0094】

典型的なヘテロ原子としては、窒素、硫黄、リン、ケイ素及びホウ素が挙げられる。本発明に記載される利益を有意にもたらすヘテロ原子の含有量は、検出可能なバックグラウンド濃度を超えるものである。TOF-SIMSヘテロ原子率によって決定されるようなヘテロ原子のバックグラウンド値を表4に示す。有益であると見なされるためには、ヘテロ原子は「バックグラウンド値」を超えるべきである。一般的に、バックグラウンド値は0.001程度であって良いが、大気中の窒素率によって、窒素バックグラウンド値は他のヘテロ原子に見られるものよりも著しく大きくなる。

【0095】

表4

イオン	バックグラウンド値
ホウ素(+)イオン	0.0003
ケイ素(+)イオン	0.0007
硫黄(-)イオン	0.0006
窒素(-)イオン	0.0040

【実施例】

【0096】

以下の実施例は、特徴、利点、及び本発明の他の詳細をさらに例示するためのみに選択された。しかしながら、実施例が本目的を果たす際に、特定の成分及び量ならびに他の条件及び詳細が本発明の範囲を過度に制限するように解釈すべきではない。

【0097】

一般的なウェブ作成、プラズマ処置、及びエレクトレット荷電手順

実施例で使用されるブローンマイクロファイバー(BMF)ウェブを、ポリプロピレン(テキサス州ヒューストン(Houston)のフィナオイルアンドケミカルズ社(FINA Oil and Chemical Co.)から入手可能なフィナ(Fina)EOD97-13ポリプロピレン樹脂)から調製し、約7.5 μm の有効繊維直径、62 g/m²の坪量、及び6%のウェブ固性を有した。「超微細熱可塑性繊維(Superfine Thermoplastic Fibers)」「(インダストリアルアンドエンジニアリングケミストリー(Industrial Eng. Chemistry)」第48巻、1342~1346頁))でウェンテ・ヴァンA(Wente, Van A)によって一般的に記載されているようにウェブを調製した。

【0098】

指定時間においてウェブ運搬工程を使用して、指定した全プラズマエネルギー及び2250ワットの電力において24.7 Paのフッ素含有種ガスで満たされた真空チャンバ中のACプラズマとともにBMFウェブをプラズマ処理した。処理チャンバ中での分子滞留時間は、67 Paの圧力及び試料領域の平方センチメートル当たり0.024立方センチメートル毎分において約120秒であるの見積もった。チャンバ内で所望の作動圧力が得られるようにポンプ率を調節した。ウェブ運搬システムは、基材の両端がプラズマに供されるような配置を有するドラム電極のセット間の空隙を通して被試験物を移動させた。各端部を等しい持続時間で処理した。基材が流れる空隙が形成された6061-アルミニウムプレートに同心状に囲まれた6061-アルミニウムドラムから成っていた。自動マッ

【0099】

プラズマ処理後、アンガジュバンド(Angadjivand)他による米国特許第5,496,507号に一般的に記載される方法でウェブをエレクトレット帯電した。約 $6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有するウェブを、脱イオン水が送出されるスプレーヘッドを通してウェブの対向面に真空をかけながらウェブの一方の面に移動することで帯電させた。イリノイ州ホリートン(Wheaton)のスプレーシステムズ(Spraying Systems)社から入手可能な

ティージェット (Teejet) モデル 9 5 0 1 5 スプレーヘッドを使用して、水を送出した。スプレーヘッドを 1 0 c m 間隔、及びウェブから 1 0 . 5 c m 離れて載置し、6 8 9 k P a の圧力で作動した。ウェブの平方メートル当たり約 0 . 8 7 リットルの速度で水を噴射した。ウェブは、大気未満の 8 . 7 k P a の真空で 1 5 c m / 秒の速度で約 0 . 6 c m 幅のスロットが供給され、開放メッシュ支持ベルトの下のスプレーヘッドに対抗して配置されるスプレーヘッドを通過した。このようにしてウェブの両端を処理した。

【0 1 0 0】

(実施例 1)

「一般的なウェブ作成及び処理 (General Web Making and Treatment)」セクションに記載するような B M F ウェブを 2 段階フッ素化手順を使用して調製した。フッ素化手順の第一段階において、ウェブを $C_3 F_8$ プラズマに 7 5 秒間曝露し、次に $S F_6$ プラズマに 7 5 秒間、第 2 の曝露を行った。試料調製条件 (フッ素含有種ガス、種ガスの体積混合比、曝露時間、及び全プラズマエネルギーを包含する) を表 6 で示し、それに対応して生じるフッ素原子% (A P F)、飽和／不飽和率 (S U R)、フルオロ飽和度 (F S R)、及び熱安定品質因子 (Q 9) を表 7 で示す。試料の表面上に存在するヘテロ原子も表 8 に示す。

【0 1 0 1】

(実施例 2)

「一般的なウェブ作成及び処理 (General Web Making and Treatment)」セクションに記載するような B M F ウェブを $C_3 F_8 / N F_3$ プラズマ混合物を使用して調製した。実施例の混合物に使用される気体は、S T P において $C_3 F_8 / N F_3$ の 5 0 % / 5 0 % (容量) 混合物であった。試料調製条件 (フッ素含有種ガス、種ガスの体積混合比、曝露時間、及び全プラズマエネルギーを包含する) を表 6 で示し、それに対応して生じるフッ素原子% (A P F)、飽和／不飽和率 (S U R)、フルオロ飽和度 (F S R)、及び熱安定品質因子 (Q 9) を表 7 で示す。試料の表面上に存在するヘテロ原子も表 8 に示す。

【0 1 0 2】

(実施例 3、4、5、6、7、8、9、1 0、1 1、1 2、1 3、1 4)

「一般的なウェブ作成及び処理 (General Web Making and Treatment)」セクションに記載するような B M F ウェブを、プラズマガス混合物の組成物が異なる以外は実施例 2 と同様の混合ガスプラズマを使用して調製した。試料調製条件 (フッ素含有種ガス、種ガスの体積混合比、曝露時間、及び全プラズマエネルギーを包含する) を表 6 で示し、それに対応して生じるフッ素原子% (A P F)、飽和／不飽和率 (S U R)、フルオロ飽和度 (F S R)、及び熱安定品質因子 (Q 9) を表 7 で示す。試料の表面上に存在するヘテロ原子も表 8 に示す。

【0 1 0 3】

比較例 1 c、2 c、3 c、4 c、5 c、6 c、7 c、8 c 及び 9 c

「一般的なウェブ作成及び処理 (General Web Making and Treatment)」セクションに記載するような B M F ウェブを、様々なガス状フッ素含有種を使用して調製した。試料調製条件 (フッ素含有種ガス、種ガスの体積混合比、曝露時間、及び全プラズマエネルギーを包含する) を表 6 で示し、それに対応して生じるフッ素原子% (A P F)、飽和／不飽和率 (S U R)、フルオロ飽和度 (F S R)、及び熱安定品質因子 (Q 9)、及び T S D C データを表 7 で示す。試料の表面上に存在するヘテロ原子も表 8 に示す。

【0 1 0 4】

比較例 1 0 c、1 1 c、1 2 c 及び 1 3 c

比較例 1 0 c ~ 1 3 c は、表 5 で説明される比較例に関する特許の実施例とともに米国特許第 6, 3 9 7, 5 4 8 号 (ジョーンズ (Jones) 他) から直接引用した。これらの全てのウェブを、純ヘリウム中に希釈されるフッ素含有ガスの引用濃度において大気圧でフッ素化した。フッ素含有種ガス、曝露時間、及び全プラズマエネルギーを包含する試料調製条件を表 6 で示す。生じるフッ素原子% (A P F)、飽和／不飽和率 (S U R)、フルオロ飽和度 (F S R)、及び熱安定品質因子 (Q 9)、及び T S D C データの適用可能な

10

20

30

40

50

値を表7に示す。試料の表面上に存在するヘテロ原子も表8に示す。表中の略記「適用せず」は、情報が得られなかったことを示す。

【0105】

表5

比較例	説明	米国特許第6, 397, 548号実施例
10c	1%CF ₄ コロナフッ素化	6
11c	1%C ₂ F ₆ コロナフッ素化	1
12c	0. 1%C ₃ F ₈ コロナフッ素化	27
13c	0. 1%C ₅ F ₁₂ コロナフッ素化	8

【0106】

表6

実施例	フッ素種	フッ素種混合率 (%容量/%容量)	曝露時間 (秒)	全プラズマエネルギー (J/cm ²)
1	C ₃ F ₈ +SF ₆	連続	75(各通過)	9
2	C ₃ F ₈ /NF ₃	50/50	75	9. 0
3	C ₃ F ₈ /NF ₃	33/66	120	14. 4
4	C ₂ F ₆ /NF ₃	33/66	120	14. 4
5	CF ₄ /NF ₃	33/66	120	14. 4
6	HFPO/NF ₃	33/66	120	14. 4
7	OFTHF/NF ₃	33/66	120	14. 4
8	OFTHF/NF ₃	50/50	120	14. 4
9	CF ₄ /NF ₃	50/50	120	14. 4
10	HFPO/NF ₃	50/50	120	14. 4
11	C ₃ F ₈ /N ₂	50/50	120	14. 4
12	C ₃ F ₈ /N ₂	90/10	120	14. 4
13	SiF ₄ /C ₃ F ₈	50/50	120	14. 4
14	BF ₃ /C ₃ F ₈	50/50	120	14. 4
1c	C ₃ F ₈	100	120	14. 4
2c	C ₃ F ₈	100	75	9. 0
3c	C ₃ F ₈	100	20	2. 4
4c	SF ₆	100	20	2. 4
5c	NF ₃	100	20	2. 4
6c	CF ₄	100	75	9. 0
7c	CF ₄	100	20	2. 4
8c	SiF ₄	100	120	14. 4
9c	BF ₃	100	120	14. 4
10c	CF ₄	適用せず	適用せず	適用せず
11c	C ₂ F ₆	適用せず	適用せず	適用せず
12c	HFP	適用せず	適用せず	適用せず
13c	C ₅ F ₁₂	適用せず	適用せず	適用せず

【0107】

表7

実施例	SUR (単位なし)	APF (%)	FSR (単位なし)	Q9 (1/mmH ₂ O(9.8Pa))	TSDC (℃)
1	0.59	62	105	1.81	適用せず
2	0.76	54	71	2.09	適用せず
3	0.43	52	121	1.72	147
4	0.30	51	168	1.78	適用せず
5	0.28	51	179	1.65	適用せず
6	0.35	50	144	1.74	適用せず
7	0.55	52	95	1.70	適用せず
8	0.86	55	64	1.61	適用せず
9	0.33	45	136	1.63	適用せず
10	0.55	52	94	1.82	適用せず
11	1.27	55	43	1.75	適用せず
12	1.69	60	35	1.42	適用せず
13	0.78	58	74	1.87	適用せず
14	0.70	56	80	1.55	適用せず
1c	1.37	56	41	1.36	124
2c	1.14	55	48	1.25	適用せず
3c	1.08	43	40	0.82	適用せず
4c	0.34	37	109	1.00	適用せず
5c	0.68	37	54	0.78	適用せず
6c	0.34	35	103	1.47	122
7c	0.49	21	43	1.17	適用せず
8c	0.59	7.9	13	0.22	適用せず
9c	1.69	1.1	1	0.47	適用せず
10c	0.50	53	106	適用せず	適用せず
11c	1.39	56	40	適用せず	適用せず
12c	0.75	58	77	適用せず	適用せず
13c	2.01	58	29	適用せず	適用せず

10

20

【0108】

表 8

実施例	ToF-SIMSヘテロ原子率			
	S	N	B	Si
1	0.0070	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0003	0.0719	0.0001	0.0001
3	0.0000	0.0570	0.0000	0.0000
4	0.0000	0.0380	0.0000	0.0000
5	0.0000	0.0300	0.0000	0.0000
6	0.0000	0.0260	0.0000	0.0000
7	0.0000	0.0530	0.0000	0.0000
8	0.0000	0.0300	0.0000	0.0000
9	0.0000	0.0220	0.0000	0.0000
10	0.0000	0.0420	0.0000	0.0000
11	0.0000	0.0230	0.0000	0.0000
12	0.0000	0.0060	0.0000	0.0000
13	0.0000	0.0010	0.0000	0.0020
14	0.0000	0.0010	0.0010	0.0000
1c	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2c	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3c	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4c	0.0180	0.0000	0.0000	0.0000
5c	0.0000	0.0040	0.0000	0.0000
6c	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7c	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8c	0.0000	0.0010	0.0050	0.2210
9c	0.0000	0.0000	0.0460	0.0060
10c	0.0004	0.0033	0.0000	0.0001
11c	0.0003	0.0021	0.0001	0.0002
12c	0.0002	0.0005	0.0000	0.0000
13c	0.0002	0.0010	0.0000	0.0000

【0109】

表7に示すQ9濾過結果で明らかなように、本発明のフッ素化フィルターウェブは著しい熱安定濾過の改善を達成する。

【0110】

熱安定エレクトレット物品を達成する方法も記載されている出願は、高フルオロ飽和度を有するエレクトレット物品 (Electret Article Having High Fluorosaturation Ratio) と題する本出願と同日に出願された出願 (代理人ケース番号5933US002) である。

【0111】

本発明は、発明の精神及び範囲から逸脱することなく様々な改変及び変更が可能である。したがって、本発明は上述に限定されることはないが、以下のクレーム及びこれらと均等であるものに記載される限定によって調整される。

【0112】

本発明は、本明細書に特に記載しない任意の要素がない状態で好適に実行され得る。

【0113】

背景技術の項を包含する、上記で引用される全ての特許及び特許出願はすべてにおいて本文書中に参照として組み込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】本発明のエレクトレット濾材を使用し得る使い捨ての呼吸マスク10の斜視図。

【図2】繊維エレクトレットフィルター層20を示す、図1に示される呼吸マスク10の本体12の断面図。

【図3】本発明のエレクトレット濾材を包含し得るフィルターカートリッジ28を有する

10

20

30

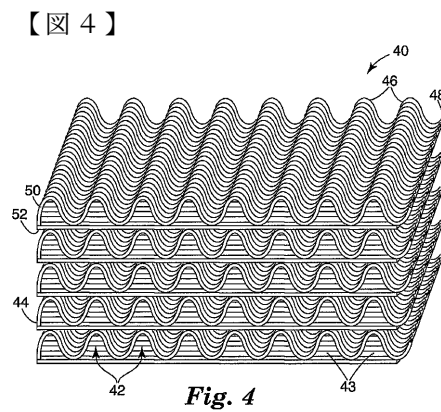
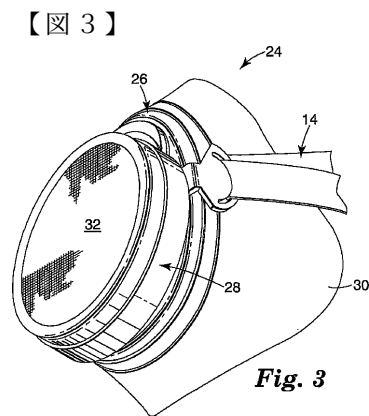
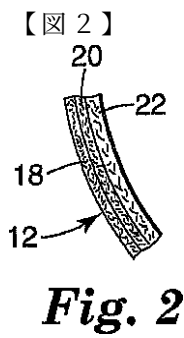
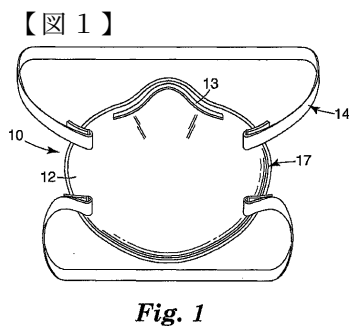
40

50

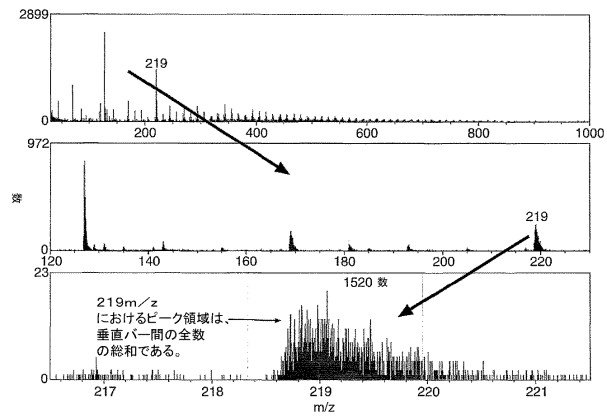
呼吸マスク 24 の斜視図。

【図 4】 本発明の非繊維エレクトレット物品 40 の図。

【図 5】 C_4F_9 - 種を強調するフッ素化 BMF ウェブにおける T o F - S I M S スペクトルの図。



【図 5】



フロントページの続き

(74)代理人 100126789

弁理士 後藤 裕子

(72)発明者 セス・エム・カーク

アメリカ合衆国55133-3427 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3427、スリーエム・センター

(72)発明者 ジェラルド・アール・スパーツ

アメリカ合衆国55133-3427 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3427、スリーエム・センター

(72)発明者 マービン・イー・ジョーンズ

アメリカ合衆国55133-3427 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3427、スリーエム・センター

(72)発明者 スティーブン・ジェイ・パチュタ

アメリカ合衆国55133-3427 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3427、スリーエム・センター

(72)発明者 ジョン・エス・ヒュバーティ

アメリカ合衆国55133-3427 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3427、スリーエム・センター

審査官 常見 優

(56)参考文献 特表2002-519483 (JP, A)

特開昭62-223241 (JP, A)

特表2005-511877 (JP, A)

特開昭63-035632 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M 10/00- 16/00

19/00- 23/18

D04H 1/00- 18/04

B01J 10/00- 12/02

14/00- 19/32

C08C 19/00- 19/44

C08F 6/00-246/00

301/00