

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01G 7/02 (2006.01)

B01D 39/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00819414.9

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1288681C

[22] 申请日 2000.8.15 [21] 申请号 00819414.9

[30] 优先权

[32] 2000.4.13 [33] US [31] 09/548,892

[86] 国际申请 PCT/US2000/022402 2000.8.15

[87] 国际公布 WO2001/080257 英 2001.10.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.11

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 T·I·英斯利 R·L·诺尔

审查员 张 颖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

通过蒸汽凝结制造驻极体的方法

[57] 摘要

一种制造驻极体的方法，该方法包括从受控环境的气氛中将蒸气凝结到介电制品上，然后干燥该制品除去凝结液。

1.制造具有持久存在的电荷的驻极体的方法，该方法包括：

从受控环境的气氛中将蒸气凝结于介电制品上，在其上面形成凝结液，所述介电制品的电阻率大于 10^{14} 欧姆-厘米；

然后干燥该制品以除去所述凝结液。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述介电制品是不导电的聚合物材料。

3.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述凝结液包含极性液体。

4.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述受控环境中还包含有液体，所述方法包括：

在凝结蒸气之前将制品置于该液体中；

降低气氛压力，使至少一部分液体蒸发到气氛中。

5.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述凝结蒸气的步骤包括提高气氛的压力使蒸气凝结在制品上，或者包括将温度 T1 的制品与温度 T2 的蒸气接触，在此 T1 温度明显低于 T2，使蒸气凝结在制品上。

6.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述凝结步骤包括绝热膨胀。

7.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述受控环境包括真空室。

8.如权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述极性液体是水性液体。

9.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于凝结液主要由水组成，或选自丙酮、甲醇、乙醇、液态二氧化碳、丁醇或它们的混合物。

10.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于凝结液包含碳氟化合物。

11.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述制品是非织造的纤维织物。

12.如权利要求 11 所述的方法，其特征在于非织造纤维织物中包含熔喷法微纤维。

13.如权利要求 12 所述的方法，其特征在于所述熔喷法微纤维包含聚丙烯、聚 4-甲基-1-戊烯或它们的混合物。

14.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述受控制环境中还包含有液体，所述方法还包括：

改变环境的第一性质，使至少一部分液体蒸发到气氛中，所述第一性质选自压力、体积或温度，或者它们的组合；

改变环境的第二性质，使蒸气凝结在制品的表面上，所述第二性质选自压力、体积或温度，或者它们的组合。

15.如权利要求 14 所述的方法，其特征在于所述第一性质是压力，第二性质也是

压力，或者第一性质是体积，第二性质也是体积。

16.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述驻极体具有持久存在的电荷，介电制品包含非导电聚合物材料，而凝结液包含极性液体。

17.一种滤器，其中有权利要求 1 所述的驻极体。

18.一种呼吸装置，其中有权利要求 17 所述的滤器。

通过蒸气凝结制造驻极体的方法

技术领域

本发明涉及通过在介电制品上凝结蒸气随后干燥来制造驻极体制品的办法。

背景技术

驻极体是具备持久电荷的介电制品。这种独特性能使驻极体可用于各种用途，包括空气、炉子和呼吸装置用的滤器、面罩以及电-声器件如麦克风、耳机、静电记录器。驻极体上有了电荷，能提高其吸引和截获颗粒如悬浮于空气中的粉尘、泥土和纤维的能力。

已经研制出制造驻极体的各种方法。这些方法有：接触充电、热充电、电荷沉积、液体接触充电、将水喷击在制品表面的方法。这些方法的例子公开于下列文献：P.W. Chudleigh, Mechanism of Charge Transfer to a Polymer Surface by a Conducting Liquid Contact, 21 Appl. Phys. Lett., 547-548(Dec. 1, 1972); P.W. Cudleigh, Charging of Polymer Foils Using Liquid Contacts, 47 J. Appl. Phys., 4475-4483 9October 1976); U.S. 4,215,682 (Kubic 和 Davis); U.S. 4,588,537 (Klaase 等人); U.S.专利 Re. 30,782、Re. 31,285 和 Re. 32,171(van Turnhout); U.S. 4,798,850 (Brown); U.S. 5,280,406 (Coufal 等人)和 U.S. 5,496,507 (Angadjivand 等人)。

发明概述

本发明提供一种制造驻极体的新方法，该方法是在将蒸气凝结在静电制品上，随后进行干燥。

本发明第一方面，提供制造驻极体的方法，该方法包括或主要由下列步骤构成：将来自受控环境气氛的蒸气凝结在非导电聚合物材料的制品上；干燥该制品以除去凝结液。第二方面，本发明提供包括根据本发明方法制造的驻极体的滤器或呼吸装置。

这种方法对由多孔材料如非织造纤维织物形成的驻极体特别有用。这种方法能使织物的各根纤维具有至少准永久的电荷。该方法有利于用来形成驻极体而又不改变聚合物制品的物理结构。即采用这种方法不会损坏制品的各根纤维或整体结构，例如碎裂或磨蚀，或者使多孔纤维网织物不适当地受到压缩。该方法还适合于对不同形状和结构的制品，包括例如具有不同轮廓的制品、多层制品、平坦制品以及它们的组合进行充电。本发明方法由于使用少量液体来对制品充电而占优势。尽管本

发明中可以通过用凝结液饱和来制造驻极体制品，但本发明可以不用完全饱和来制造驻极体，因此，可以使用少量液体使驻极体充电。

本发明方法使用的液体可以是受环境污染的水，它容易获得，且成本较低。

术语表

在本发明中，各个术语具有下面的含义：

“气氛”指气态介质；

“凝结液”指凝结产生的产物；

“凝结”指改变为另一种较为致密的物质形态，如将气体或蒸气变成液体；

“受控环境”指可以按预定方式调节和/改变其体积、压力、温度的环境；

“介电材料”指电场不会引起净的电荷流动但产生电荷位移的材料；

“干燥”指从制品表面除去凝结液；

“驻极体”指具有至少准永久电荷的介电材料；

“非导电”指具有大于 10^{14} 欧姆-厘米的体积电阻率；

“永久电荷”指该电荷在制品中停留的时间至少为使用该驻极体时的器件通常被接受的有用寿命；

“聚合的”指含有聚合物和可能的其它组分；

“准永久的”指在标准大气条件(22°C, 101,300pascal 大气压力和 50%湿度)下电荷在织物中能停留明显可观的时间；

“蒸气”指含有可凝结成液体的分子的气态体系，如空气。

本发明较好实施方案的详细描述

根据本发明来制造驻极体，例如是将一制品置于受控的环境中，改变该环境的至少一个性质使制品周围的气氛为蒸气所饱和，改变该环境的同一性质或其他性质使蒸气凝结在制品上，然后干燥该制品。可为了凝结蒸气而可改变的环境的性质包括压力、体积和温度。

一个实施方案中，驻极体通过改变包括气氛和液体的受控环境的气氛压力来制造。将制品浸在受控环境的液体中。尽管浸没在液体中，在制品周围仍存在气体、蒸气或它们混合的气氛。对那些包含有间隙空间的制品，气氛会渗透到全部这些间隙中。该方法还包括降低气氛的压力(P)至例如 P1，使得有部分液蒸发进入气氛，增加气氛中存在的蒸气。压力还可以进一步降低到液体的蒸气压 P2，使液体沸腾。产生的蒸气取代了气氛中的气体分子。然后将压力增加到室压，使蒸气凝结在制品表

面上，包括制品中存在的间隙空间的表面上，用以润湿制品表面。然后干燥该制品以产生驻极体。

驻极体还可以这样来制造：(i)将制品置于包含饱和蒸气的受控环境中，(ii)增加该饱和蒸气的压力使蒸气凝结在制品上。该压力的增加可以是将制品置于一个具有第一密封体积 V_1 的密闭室内，缩小该室的体积至第二密封体积 V_2 ，使密封室气氛的至少一部分蒸气凝结到制品上。例如通过活塞驱动，在不会洩漏气氛条件下缩小该室的密封体积达到密封体积的缩小。

另一个实施方案中，驻极体的制备方法可以为：(i)将制品置于为蒸气所饱和的受控环境中；(ii)迅速降低压力，进行绝热膨胀，从而使蒸气凝结在制品表面上；(iii)干燥该制品。

还有一个实施方案中，驻极体制备方法可以为：(i)将制品置于包含为蒸气所饱和的气氛的受控环境中，制品温度已调节在温度 T_1 ，受控环境温度调节在 T_2 (饱和温度)， T_1 充分低于 T_2 ，使蒸气凝结在制品上；然后，(ii)干燥该制品。

制备驻极体的受控环境，是其性质如体积、温度、压力以及它们的组合能够以预定方式调节和/或改变的环境。受控环境的一个例子是能与周围气氛密封隔开的室，而这种室又在其内提供了密封的内部气氛。这种室中可有液体、蒸气或它们的组合的一个来源，并可备有一个向该室加入液体或蒸气或从该室除去液体或蒸气的装置。该室还可以与真空连通，用以降低室内压力。或者，流体如气体、液体或它们的混合物的来源可以和这种室连通，向该体系提供另外的流体，用于提高室内压力。在该室上可接上一个热源，用来改变室的温度、室内液体或蒸气或其混合物的温度。这种室还可有一个可移动的壁，移动壁时扩大或缩小室内空间体积，改变该体系的压力。

这种方法可以是连续的，使得提供电荷的液体在该系统内循环，在充电过程中重复使用。该液体在例如干燥步骤中从制品除去后可以收集起来以便用于随后的进料过程。

可以采用各种方法对制品进行干燥。可以采用主动干燥装置如热源、流通烘箱、真空源、干燥气流(对流)和机械装置如离心机进行干燥。还可以采用压力变化来造成凝结液的相变化，使其通过蒸发进入气相。可用的被动干燥方法包括让凝结液在空气中干燥蒸发。还可以结合采用上述这些方法。

有用的凝结液是能向制品提供电荷的那些液体。较好的凝结液是极性的，即具有偶极距的介电液体。特别有用的液体包括：水；液态二氧化碳；有机液体如丙酮、甲醇、乙醇、丁醇、丙醇和乙二醇；含氯氟烃如一氯二氟甲烷、氟烃如 Freon®(四氟

烃);二甲亚砜;二甲基甲酰胺;乙腈以及它们的组合。这种方法还适用于使用对驻极体制品不润湿的液体来制造驻极体。

本发明方法可用于各种介电制品的充电。驻极体制品的例子包括膜如美国专利 4,539,256 揭示的多孔膜;如美国专利 5,976,208 所述的非织造制品;微结构制品如包括具有很小敞开途径的多层状结构膜(可参见 Inely 等人于 1998 年 6 月 18 日申请的美国专利申请 09/106,506,标题为“有结构表面的过滤介质”);以及泡沫材料和海绵。介电制品的材料可以是诸如玻璃、橡胶、弹性体、纤维素和不导电的聚合物。对驻极体用作滤器的用途,该驻极体宜是不导电的聚合物材料。

这种方法对从非织造的聚合物纤维织物包括诸如微纤维(例如熔喷法微纤维)、短纤维、原纤化薄膜及其组合来制造驻极体特别有用。纤维可由聚合物形成。用于形成纤维的聚合物通常应没有诸如会提高导电率或在其他方面影响纤维接受和保持静电荷的抗静电剂之类的物质。

较适用的聚合物为热塑性不导电的。这些聚合物包括例如热塑性非导电聚合物,因为它们能保持大量被捕集的电荷并能形成纤维。有用的热塑性聚合物包括聚烯烃,例如聚丙烯、聚乙烯、聚(4-甲基-1-戊烯)、含一种或多种这些聚合物的混合物或共聚物和它们的组合、卤代乙烯基聚合物(如聚氯乙烯)、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、聚苯二甲酸乙二醇酯、氟聚合物以及它们的组合。有用氟聚合物的一个例子是聚四氟乙烯。

制品还可以包含氟化合物添加剂,例如美国专利 5,099,026 和 5,025,052(Crater 等人)、5,411,576(Jones 等人)和 6,002,017(Rousseau 等人)中所述的添加剂。

可以和这种树脂混合的其他添加剂包括如颜料、UV 稳定剂、抗氧化剂以及它们的组合。

熔喷法微纤维可根据 Wentz, Van A, Superfine Thermoplastic Fibers, INDUS. ENG. CHEMISTRY, Vol. 48, pp.1342-1346 和 1954 年 5 月 25 日出版的 Report No. 4364 of the Naval Research Laboratories,标题为 Manufacture of Super Fine Organic Fibers (Wentz 等人)中所述的方法来制造。熔喷法微纤维的有效直径按照 Davies C.N., “The Separation of Airborne Dust and Particles”, Institution of Mechanical Engineers, London, Proceedings 1B, 1952 提出的方法测量并计算,约为 1-50 微米为宜。对过滤用途,纤维的有效直径宜约为 2-15 微米。

若含有短纤维,能提供比没有仅由熔喷法微纤维构成的织物密实度较小的蓬松织物,有些使用的驻极体含有短纤维超过 70 重量%。在美国专利 4,118,531(Hauser)中揭示了含短纤维的织物。

包含能用于过滤用途尤其是呼吸装置的非织造聚合物纤维织物的驻极体，其基重在约 10-500g/cm² 范围，较好约为 10-100g/cm²。

非织造聚合物驻极体还可以包含颗粒物质，如美国专利 3,971,373(Braun 等人)、4,100,324(Anderson)和 4,429,001(Kolpin 等人)中所述。颗粒物质对除去空气中有害蒸气有用。

可以选择在本方法中使用的提供电荷的液体、制品和其他组分，来制备具有要求性能的驻极体，使其适合于预定用途。这种方法特别适合于向非织造织物提供驻极体的性能并提高该非织造织物的过滤性能。过滤性能的一个度量是颗粒捕集效率，即制品捕集颗粒的能力。较好的带电制品相对于不带电制品，具有更大的颗粒捕集效率。带电制品的颗粒捕集能力比不带电的同样制品较好至少提高约 10%，最好至少提高约 20%。

采用苯二甲酸二辛酯(“DOP”)的初始渗透试验(“DOP 试验”)是测量过滤性能的一种方法。DOP 试验还提供了滤器电荷状态的相对衡量。DOP 试验步骤是令 DOP 气溶胶以 3.9cm/s 面速度渗透流过样品，用一差压计测定穿样品两端的压力降，并测定 DOP 的百分渗透率(DOP 颗粒渗透%(DOP Pen%))。带电的滤器，其 DOP 颗粒渗透%小于不带电的滤器。

按照本发明方法制造的驻极体适用于各种用途，包括例如：电声器件如麦克风、耳机和话筒；静电记录器；过滤装置如用于加热、通风和空调用途的空气滤器，以及呼吸滤器如面罩，其构形适用于至少盖住一个人的鼻子和嘴，可以使用预滤器、滤毒罐和可替换的滤筒，或具有多孔的过滤面具，参见美国专利 4,536,440(Berg 等人)、4,807,619(Dytud 等人)、4,883,547(Japuntich)、5,307,796(Kronzer 等人)、5,374,458(Burgio)、Re.35,062(Brostrom 等人)和 5,062,421(Burns 和 Reischel)。

实施例

实施例中使用的试验方法如下：

DOP 渗透试验和压降试验

进行 DOP 渗透试验和压降试验的方法如下，令苯二甲酸二辛酯(DOP)颗粒的气溶胶以 70 升/分钟的流量通过直径 11.45cm(4.5 英寸)的非织造织物样品，为时 30 秒。样品上的面速度为 3.9cm/s。DOP 颗粒平均直径为 0.3 毫米，使用有四个喷孔的 TSI No. 212 喷嘴(可从 TSI of St. Paul, MN 购得)，用 207kPa(30psi)压力，含颗粒浓度约 70-110 毫克/米³ 的洁净空气产生该气溶胶。

用型号 TPA-8F(Air Techniques Inc. Of Baltimore, Maryland)的百分渗透率测量仪中的光散射室测定 DOP 颗粒通过样品的渗透率, 以颗粒渗透%表示。通过该样品的压降(P)使用电子压力计测定, 以水毫米柱(mmH₂O)表示。

颗粒捕集效率计算

颗粒捕集效率按照下面公式

$$E=100-PPM$$

此处 E 是%颗粒捕集效率, PPM 是在 DOP 渗透试验方法中测定的颗粒渗透%。

按照下面公式计算捕集效率的相对提高:

$$REI=(E_c-E_u)/E_u \times 100\%$$

此处 REI 是%相对效率提高, E_c 是带电样品的%颗粒捕集效率, E_u 是不带电样品的%颗粒捕集效率。

样品制备

按 Van A. Went, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 48, pp. 1342-1346 (1956) 所述制备非织造织物。所用挤压机是 Berstoff 60mm, 40 比 1, 8 筒区, 同速旋转双螺杆挤压机。当树脂中加有添加剂时, 用的是 Werner Pfleiderer 30mm, 36 比 1 同速旋转双螺杆挤压机。

实施例 1

在一玻璃真空室内放置一片织物, 该织物含有熔喷法微纤维, 有效纤维直径为 5 微米, 基重约为 50 克/米², 将该织物浸在已经过反渗透和去离子法提纯的水中。该微纤维是包含 1%(重量)氟烃熔体添加剂[添加剂 A, 美国专利 5,473,482 中所述的含氟化合物恶唑烷酮(fluorochemical oxazolidinone)]的聚丙烯。去离子水的 25℃电阻率约为 10.0 欧姆-厘米。织物浸在去离子水中之后, 密封该真空室, 对其抽真空使室内压力降至约 2.67KPa。平衡约 10 分钟, 然后解除真空, 使存在于真空室内的水蒸气凝结在织物上, 织物为凝结的水蒸气所饱和。然后, 从真空室中取出被水蒸气饱和的织物, 将其置于有网底的架子上, 以每分钟约 1,000 重力进行离心, 除出过量的液体水。然后, 将样品在空气中干燥约 20 小时。

实施例 2

按照实施例 1 中所述制造微纤维织物并进行处理, 不同之处是含氟化合物熔体

添加剂为 0.5%(重量)的 Chimassorb 944 位阻胺光稳定剂(Ciba-Geigy)。

实施例 3

按照美国专利 4,813,948(Inseley)中所述制造 200g/cm² 热粘合气流法织物, 该织物包含 50%(重量)有效直径为 5-10 微米的聚丙烯(Fina EOD 9418 400 MFI)微纤维、25%(重量)15 旦尼尔的聚苯二甲酸乙二醇酯(PET)短纤维和 25%(重量)5 旦尼尔热粘合的双组分短纤维。

然后, 按照实施例 1 的充电方法处理该气流法织物。

按照 DOP 渗透试验方法, 测试实施例 1-3 中的织物。计算各织物的颗粒捕集效率。结果列于表 1。

比较例 C1-C3

按照 DOP 渗透试验方法, 测试实施例 1-3 中使用的未充电织物。计算各织物的颗粒捕集效率。结果列于表 1。

表 1

实施例	颗粒渗透率 (%)	压力降 (mm 水柱)	捕集效率 (%)	相对效率提高 (%)
1	42	1.7	58	76
C1	67	1.7	33	NA
2	5	1.6	95	217
C2	70	1.6	30	NA
3	39	0.4	61	33
C3	54	0.4	46	NA

NA=不能使用

本发明方法不限于上述方法。例如, 本发明还可以包括对制品的一部分进行选择性充电。选择性充电可以先例如在制品的某个区域使进行掩盖, 使被掩盖区域上不会凝结蒸气, 蒸气只凝结在露出区域上, 然后干燥该制品。这种掩盖可以是物理掩盖, 也可以热方式掩盖, 例如, 保持制品一个区域的温度, 使之不会接受凝结的蒸气。掩盖可用于产生混乱分布充电区域和某种图形分布充电区域, 例形如一个或多个区域的制品。在有带电图形的制品上可以施加能静电吸引到选择性带电区域的颗粒。

在此列出的专利和专利申请(包括背景技术中列出的那些)均参考结合于本发明中。

在不存在此说明书中未明显描述的任何内容情况下，可以适当实施本发明。