



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108026679 B

(45) 授权公告日 2020.10.16

(21) 申请号 201680039695.1	约翰·M·塞巴斯蒂安
(22) 申请日 2016.06.30	(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108026679 A	代理人 樊晓焕 金小芳
(43) 申请公布日 2018.05.11	(51) Int.Cl.
(30) 优先权数据 62/189,515 2015.07.07 US	D04H 1/42 (2012.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2018.01.04	B01D 39/16 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2016/040358 2016.06.30	D04H 3/16 (2012.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02017/007675 EN 2017.01.12	D04H 13/00 (2006.01)
(73) 专利权人 3M创新有限公司 地址 美国明尼苏达州	(56) 对比文件
(72) 发明人 内森·E·舒尔茨 李福明 凯利·A·福尔普	US 5110849 A, 1992.05.05
	JP 2011006810 A, 2011.01.13
	JP 2001019681 A, 2001.01.23
	CN 101717372 A, 2010.06.02
	KR 20090072402 A, 2009.07.02
	JP H10265556 A, 1998.10.06
	JP S6398660 A, 1988.04.30
	审查员 陈鹏
	权利要求书3页 说明书39页

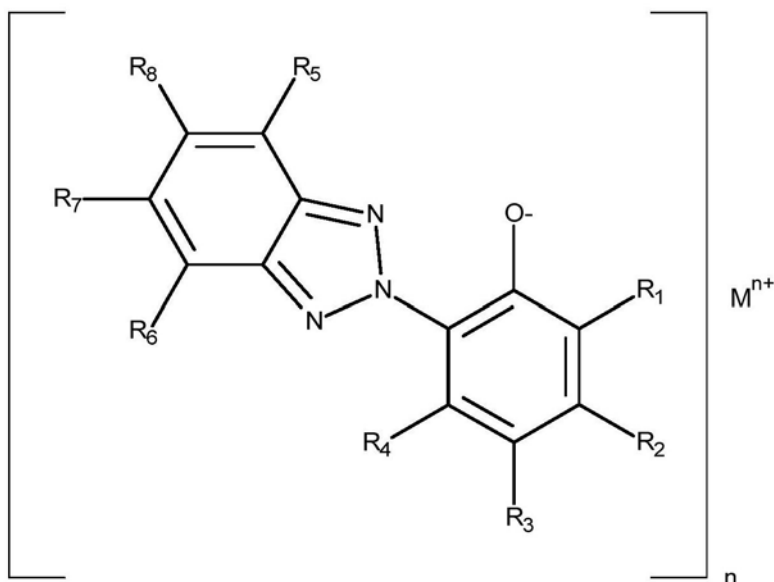
(54) 发明名称

具有电荷加强添加剂的驻极体料片

(57) 摘要

本发明公开了包含热塑性树脂和电荷加强添加剂的驻极体料片。所述电荷加强添加剂是取代的苯并三唑苯酚盐或取代的苯并三唑苯酚盐的组合。所述驻极体料片可为非织造纤维料片或膜。该驻极体料片适合用作过滤介质。

1. 一种驻极体料片,包括共混物,所述共混物包含:
热塑性树脂;和
包含至少一种取代的苯并三唑苯酚盐的电荷加强添加剂。
2. 根据权利要求1所述的驻极体料片,其中所述料片包括非织造纤维料片。
3. 根据权利要求1所述的驻极体料片,其中所述料片包括膜。
4. 根据权利要求1所述的驻极体料片,其中所述电荷加强添加剂包含具有以下结构的取代的苯并三唑苯酚盐阴离子和金属阳离子:



其中 R^1 和 R^3 独立地包含氢原子或取代基,使得 R^1 和 R^3 中的至少一者是包含下述基团的取代基:卤素原子、烷基或取代的烷基基团、烯基基团、或包含 $-O-R^9$ 、 $-N-R^9R^{10}$ 、 $-B(OR^{18})(OR^{19})$ 或 $-SiR^{20}_3$ 的基团,其中 R^9 包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或含杂原子的基团,所述含杂原子的基团包含一个或多个氧原子、氮原子、硫原子或磷原子,并且 R^{10} 包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或含杂原子的基团,所述含杂原子的基团包含一个或多个氧原子、氮原子、硫原子或磷原子,或者 R^9 和 R^{10} 与连接的原子一起形成杂环结构,每个 R^{18} 和 R^{19} 独立地为氢原子、烷基基团、芳基基团,或者 R^{18} 和 R^{19} 与连接的原子一起形成杂环结构,并且每个 R^{20} 基团为烷基基团;

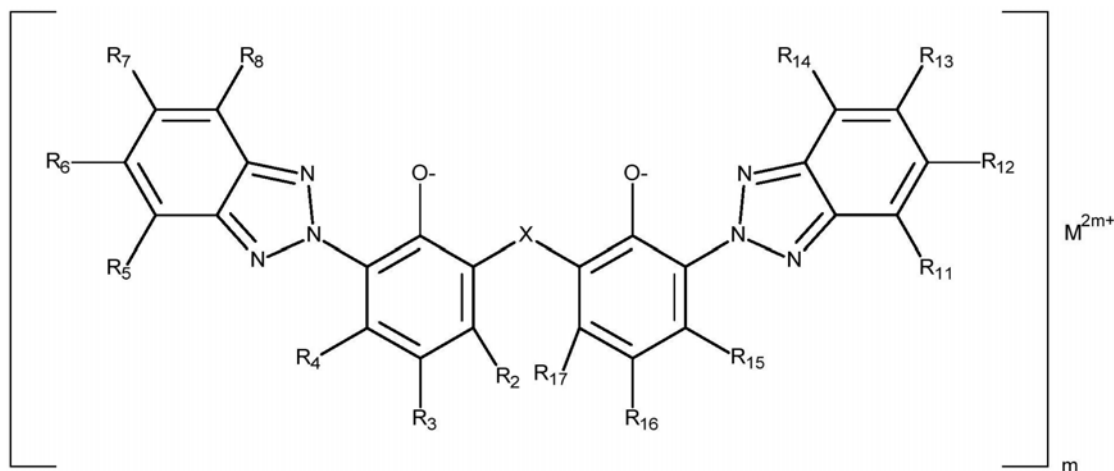
R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 中的每一者独立地包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或卤素原子;

n 是金属原子 M 的化合价,并且也是所述盐的阴离子部分的化学计量数,并且为1至4中的整数;并且

M 包含化合价为 n 的过渡金属或主族金属原子。

5. 根据权利要求4所述的驻极体料片,其中 $n=1$ 且 M 包含锂、钠或钾。
6. 根据权利要求4所述的驻极体料片,其中 R^1 包含氢原子,并且 R^3 是具有1个至20个碳原子的烷基基团。
7. 根据权利要求4所述的驻极体料片,其中所述 R^1 包含:
烷基基团、取代的烷基基团或具有1个至20个碳原子的烯基基团;并且
 R^3 是具有1个至20个碳原子的烷基基团。

8. 根据权利要求4所述的驻极体料片, 其中 R^1 包含 $-O-R^9$ 基团, 其中 R^9 包含:
具有1个至20个碳原子的烷基基团; 或
芳基基团; 并且
 R^3 是具有1个至20个碳原子的烷基基团。
9. 根据权利要求8所述的驻极体料片, 其中所述 R^9 包含:
具有1个至6个碳原子的烷基基团; 或
包含3-甲基苯基基团或4-甲基苯基基团的芳基基团。
10. 根据权利要求4所述的驻极体料片, 其中 R^1 包含 $-N-R^9R^{10}$ 基团, 其中 R^9 包含:
具有1个至20个碳原子的烷基基团; 或
芳基基团;
 R^{10} 包含氢原子或具有1个至6个碳原子的烷基基团; 并且
 R^3 是具有1个至20个碳原子的烷基基团。
11. 根据权利要求10所述的驻极体料片, 其中所述 R^9 包含:
具有1个至6个碳原子的烷基基团; 或者
包含4-烷基取代的苯基基团的芳基基团, 其中所述烷基取代的基团具有1个至6个碳原子;
 R^{10} 包含氢原子。
12. 根据权利要求1所述的驻极体料片, 其中所述电荷加强添加剂包含具有以下结构的取代的苯并三唑苯酚盐阴离子和金属阳离子:



其中X是包含 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{10}-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 的连接基团, 其中 $S(O)$ 是亚磺酰基基团 $S=O$, $S(O)_2$ 是磺酰基基团 $O=S=O$, 并且其中 R^{10} 包含氢原子、烷基基团或芳基基团;

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 以及 R^{17} 中的每一者独立地包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或卤素原子;

$m=0.5$ 、1或2;

M是化合价为 $2m$ 的金属离子, 由此使得当 $m=0.5$ 时, M是锂、钠或钾; 当 $m=1$ 时, M是钙、镁或钡; 当 $m=2$ 时, M是钪或钛。

13. 根据权利要求12所述的驻极体料片, 其中X包含 $-CH_2-$ 连接基团;

R^3 和 R^{16} , 各自包含具有1个至20个碳原子的烷基基团; 并且

当 $m=0.5$ 时, M是锂、钠或钾, 当 $m=1$ 时, M是钙。

14. 根据权利要求12所述的驻极体料片,其中X包含-NR¹⁰-连接基团,其中R¹⁰包含氢原子、包含1个至3个碳原子的烷基基团;

R³和R¹⁶,各自包含具有1个至20个碳原子的烷基基团;并且

当m=0.5时,M是锂、钠或钾,当m=1时,M是钙。

15. 根据权利要求12所述的驻极体料片,其中X包含-O-连接基团;

R³和R¹⁶各自包含具有1个至20个碳原子的烷基基团;并且

当m=0.5时,M是锂、钠或钾,当m=1时,M是钙。

16. 根据权利要求1所述的驻极体料片,其中所述热塑性树脂包括:

聚烯烃;聚氯乙烯;聚苯乙烯;聚碳酸酯;或聚酯。

17. 根据权利要求1所述的驻极体料片,其中所述电荷加强添加剂占所述料片的0.01重量%至5.0重量%。

18. 根据权利要求1所述的驻极体料片,其中所述料片包含静电电荷,其中通过电晕处理、水充电或它们的组合赋予所述电荷。

19. 根据权利要求1所述的驻极体料片,其中所述料片包含静电电荷,其中通过电晕处理赋予所述电荷。

20. 根据权利要求1所述的驻极体料片,其中所述料片还包含至少一种附加的添加剂,所述至少一种附加的添加剂选自颜料、光稳定剂、主要抗氧化剂和次要抗氧化剂、金属钝化剂、受阻胺、受阻酚、脂肪酸金属盐、亚磷酸三酯、磷酸盐、含氟化合物、成核剂以及它们的组合。

21. 根据权利要求1所述的驻极体料片,其中所述驻极体料片包含驻极体过滤介质。

22. 根据权利要求21所述的驻极体料片,其中所述过滤介质在根据X射线放电测试进行测试时,在6.9厘米/秒的面速度下的渗透率百分比为至少300%。

23. 根据权利要求21所述的驻极体料片,其中所述过滤介质在根据X射线放电测试进行测试时,在6.9厘米/秒的面速度下具有至少为0.3 (mm H₂O)⁻¹的初始品质因数,在暴露于X射线60分钟后,品质因数低于所述初始品质因数的50%。

24. 根据权利要求21所述的驻极体料片,其中所述过滤介质通过品质因数测量在71℃老化72小时后保持至少85%的过滤性能。

具有电荷加强添加剂的驻极体料片

技术领域

[0001] 本公开涉及包含电荷加强添加剂的驻极体料片及其用途,所述驻极体料片包括非织造纤维料片,诸如非织造热塑性微纤维料片。

背景技术

[0002] 驻极体是显示具有准永久性电荷的电介质材料。驻极体可用于多种装置,包括例如粘性膜、空气过滤器、过滤面罩和呼吸器,并且可用作诸如麦克风、耳机和静电录音机之类的电声装置中的静电元件。

[0003] 可以通过将电荷赋予纤维以形成驻极体材料来改善用于气溶胶过滤的微纤维料片的性能。具体地讲,驻极体在提高气溶胶过滤器的颗粒捕集能力方面是有效的。已知多种方法可在微纤维料片中形成驻极体材料。此类方法包括例如当熔喷纤维从模孔流出并形成纤维时用带电荷粒子诸如电子或离子来对其进行轰击。其它方法包括例如在料片形成后使用直流电晕放电使纤维带电,或者使用梳理法和/或行针法(摩擦起电法)使纤维垫带电。另外,描述了一种水射流或水滴流以足以提供过滤性增强的驻极体电荷的压力冲击非织造料片的方法(水充电法)。

[0004] 在聚合物组合物中加入多种材料来进行聚合物组合物的改性。例如,在美国专利 5,914,186 (Yau等人)中对耐热抗静电电压敏胶带进行了描述,该耐热抗静电电压敏胶带包含其上涂覆有具有至少1微米直径的微粒子粘合剂的基材。所述微粒子粘合剂具有由以下物质形成的导电涂层:聚合物电解质基体聚合物、碱金属或碱土金属的至少一种离子盐、以及选自受阻胺、取代的妥鲁咪唑盐以及它们的混合物的至少一种热稳定剂。

[0005] 加入添加剂的驻极体的示例包括具有抗菌添加剂的驻极体,所述抗菌添加剂如在日本专利公布JP 08284063中描述的包含脒基团或胍基团的N-正丁基氨基甲酸3-9碘代-2-丙炔基酯,和2-(4-噻唑基)苯并咪唑,以及PCT公布WO 93/14510描述的受阻胺化合物、含氮受阻酚化合物、金属盐受阻酚化合物、酚类化合物、硫化合物和磷化合物。日本专利公布JP 06254319描述了在聚烯烃驻极体中使用长链有机酸金属盐来减弱带电量的衰减。欧洲专利公布EP 623,941描述了在聚合物驻极体中使用来自各种化学类别的电荷控制剂。美国专利 5,871,845 (Dahringer等人)描述了多种由成纤聚合物或缩聚物与有机或有机金属电荷控制化合物组成的驻极体纤维,所述有机或有机金属电荷控制化合物包含在电子照相工艺的墨粉中。

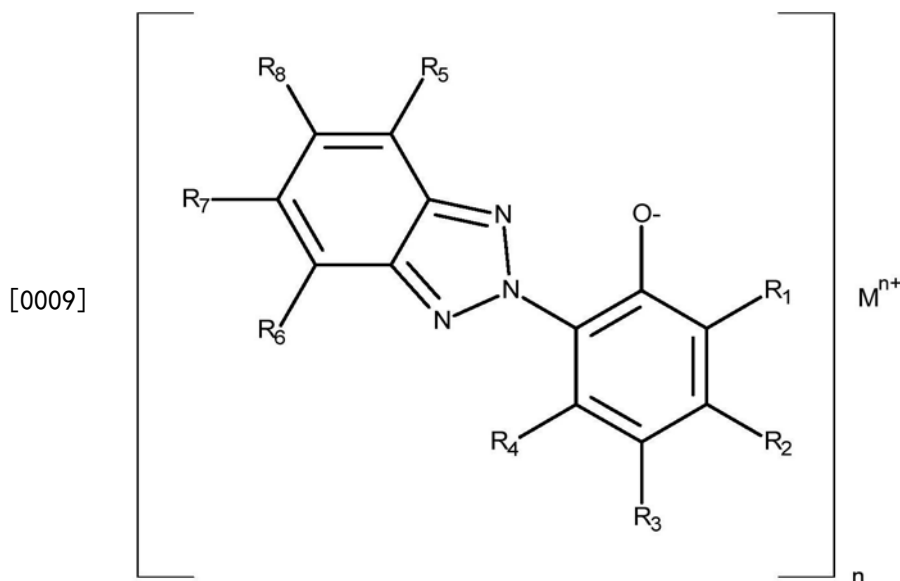
[0006] 此外,还描述了生产高稳定性驻极体的工艺,诸如欧洲专利公布EP447,166描述了包括交替至少两个施加电荷循环并于之后加热的驻极体生产工艺,也描述了包含极性高分子量化合物的驻极体,美国专利4,874,659 (Ando等人)描述了包括在非接触式加压电极与接地电极之间放入纤维板并在电极之间供电的工艺。

发明内容

[0007] 本文公开了含有电荷加强添加剂的驻极体料片以及它们的用途。该驻极体料片包

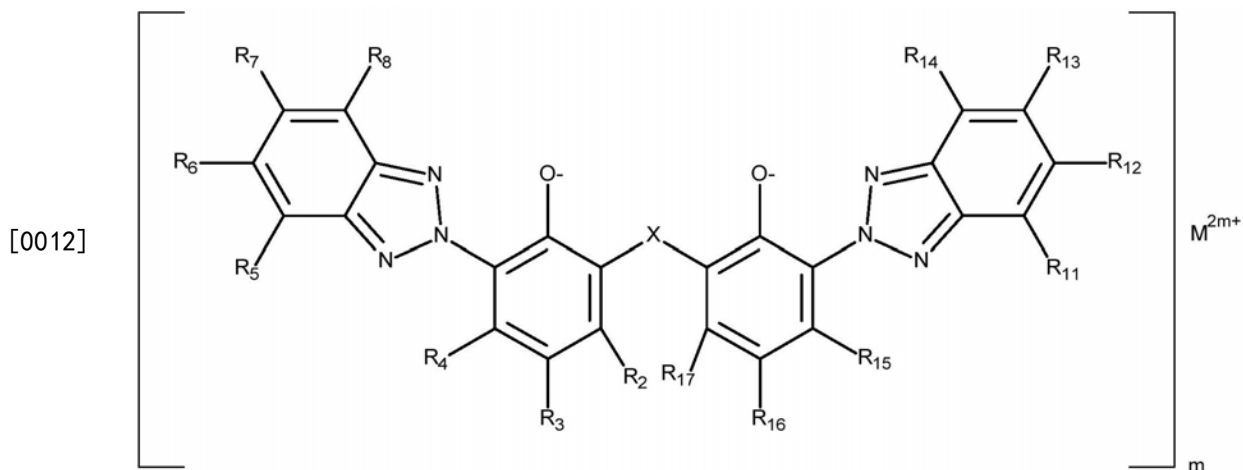
括热塑性树脂和电荷加强添加剂,所述电荷加强添加剂包括至少一种取代的苯并三唑苯酚盐。

[0008] 在一些实施方案中,电荷加强添加剂包含具有以下结构的取代的苯并三唑苯酚盐阴离子和金属阳离子:



[0010] 其中 R^1 和 R^3 独立地包含氢原子或取代基团,使得 R^1 和 R^3 中的至少一者是包含下述基团的取代基:卤素原子、烷基或取代的烷基基团、烯基基团、或包含 $-O-R^9$ 、 $-N-R^9R^{10}$ 、 $-B(OR^{18})(OR^{19})$ 或 $-SiR^{20}_3$ 的基团,其中 R^9 包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或含杂原子的基团,所述含杂原子的基团包含一个或多个氧原子、氮原子、硫原子或磷原子,并且 R^{10} 包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或含杂原子的基团,所述含杂原子的基团包含一个或多个氧原子、氮原子、硫原子或磷原子,或者 R^9 和 R^{10} 与连接的原子一起形成杂环结构,每个 R^{18} 和 R^{19} 独立地为氢原子、烷基基团、芳基基团,或者 R^{18} 和 R^{19} 与连接的原子一起形成杂环结构,并且每个 R^{20} 基团为烷基基团, R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的每一者独立地包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或卤素原子; n 是金属原子 M 的化合价,并且也是该盐的阴离子部分的化学计量数并且为1-4的整数; M 包含化合价为 n 的过渡金属或主族金属原子。

[0011] 在其他实施方案中,电荷加强添加剂包含具有以下结构的取代的苯并三唑苯酚盐阴离子和金属阳离子:



[0013] 其中X包含 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 或 $-\text{NR}^{10}-$ 连接基团,其中 R^{10} 包含氢原子、烷基基团或芳基基团, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 中的每一者独立地包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或卤素原子; $m=0.5$ 、1或2; M 是化合价为 $2m$ 的金属离子,由此使得当 $m=0.5$ 时 M 是锂、钠或钾;当 $m=1$ 时, M 是钙、镁或钴;当 $m=2$ 时, M 是钒或钛。

具体实施方式

[0014] 仍需要具有改善特性的驻极体料片。本公开提出了包含电荷加强添加剂的驻极体料片。这些电荷加强添加剂使驻极体料片可通过多种不同的充电机制诸如摩擦起电、电晕放电、水充电或它们的组合来容易地带电荷。可用于本公开的驻极体料片包括热塑性树脂和电荷加强添加剂的共混物。由此类共混物制备的料片可表现出强于由热塑性树脂单独制备的料片的性能。可用的电荷加强添加剂包括取代的苯并三唑苯酚盐。

[0015] 驻极体料片可为多种形式。例如,料片可为连续或不连续的膜或者纤维料片。纤维料片尤其可用于形成过滤介质。在一些实施方案中,料片为非织造微纤维料片。微纤维的有效直径(或如果通过例如扫描电镜的方法测量,则为平均直径)通常为1微米-100微米,或者更通常为2微米-30微米,并且该微纤维无需具有圆截面。

[0016] 术语“一个”、“一种”和“该”、“所述”可互换地使用,“至少一个(种)”是指一个(种)或多个(种)所述要素。

[0017] 术语“驻极体”是指显示具有准永久性电荷的材料。所述电荷可用各种技术来表征。

[0018] 术语“烷基”是指为烷烃的基团的一价基团,该烷烃为饱和烃。烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且通常具有1个至20个碳原子。在一些实施方案中,烷基包含1-18、1-12、1-10、1-8、1-6或1-4个碳原子。烷基的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。

[0019] 术语“杂烷基”是指含有杂原子的烷基。这些杂原子可为侧基原子,例如卤素(诸如氟、氯、溴或碘)或诸如氮、氧或硫的链原子。杂烷基基团的示例是诸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 的聚氧烷基。

[0020] 术语“烷氧基”是指具有通式结构 $-\text{O}-\text{R}$ 的基团,其中 R 为烷基基团。术语“芳氧基”是指具有通式结构 $-\text{O}-\text{R}$ 的基团,其中 R 为芳基基团。在某些情况下,术语烷氧基一般用于描述烷氧基基团和芳氧基基团两者。

[0021] 术语“取代的烷基”是指在烃主链上含有取代基的烷基基团。这些取代基可以为烷基基团、杂烷基基团或芳基基团。取代的烷基基团的示例为苄基基团。

[0022] 术语“烯基”是指为烯烃的基团的一价基团,该烯烃是具有至少一个碳-碳双键的烃。烯基可以为直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且通常包含2个至20个碳原子。在一些实施方案中,烯基包含2个-18个、2个-12个、2个-10个、4个-10个、4个-8个、2个-8个、2个-6个或2个-4个碳原子。示例性的烯基基团包括乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。

[0023] 术语“芳基”是指芳族碳环基团,该基团包含1-5个可连接或耦合的环。芳基基团可以被烷基基团或杂烷基基团取代。芳基基团的示例包括苯基基团、萘基基团和蒽基基团。“耦合芳族”环是指包含至少一个通过不止一个化学键连接到一个或多个其他环的芳香环

的环系。在本公开中,稠合芳环包含至少一个芳环和一个杂环。

[0024] 术语“杂环”是指在环系中包含至少一个杂环原子或包含至少一个与环系附接的杂环原子的碳环。

[0025] 术语“聚合物”和“聚合物材料”是指由一种单体制得的材料如均聚物,或是指由两种或更多种单体制得的材料如共聚物、三元共聚物等。同样,术语“聚合”是指制造聚合物材料的工艺,聚合物材料可为均聚物、共聚物、三元共聚物等。术语“共聚物”和“共聚材料”是指由至少两种单体制得的聚合物材料。

[0026] 术语“室温”和“环境温度”可互用,意指20°C-25°C范围内的温度。

[0027] 如本文所用,术语“可热熔加工”是指组合物可通过例如加热和加压从固体转化为粘稠流体。该组合物应能够进行热熔融处理,同时不会发生显著的化学转化、降解或变得无法用于预期应用。

[0028] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的所有表达特征尺寸、量和物理特性的数字在所有情况下均应理解为由术语“约”修饰。因此,除非有相反的指示,所给出的数字都是近似值,可以取决于期望的性质利用本文所公开的教导内容而变化。

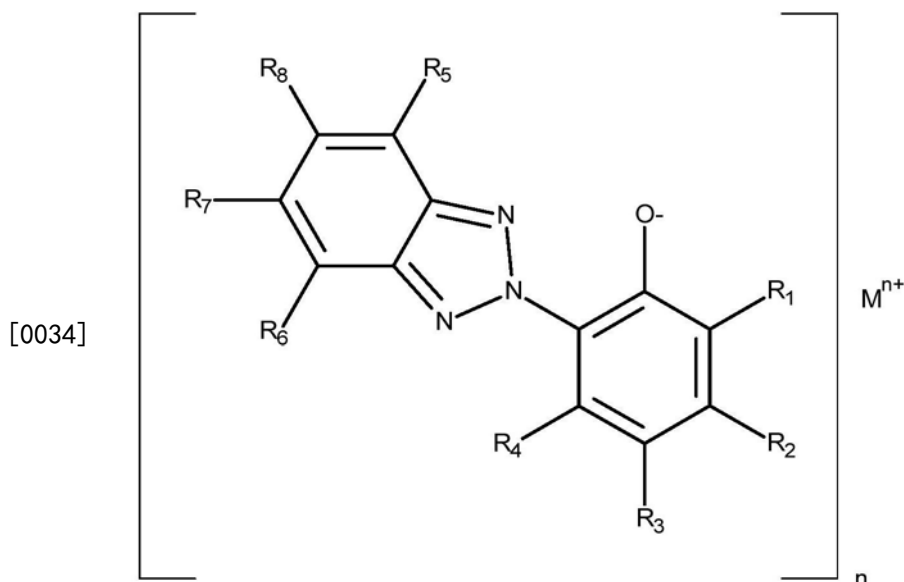
[0029] 可用于本公开的热塑性树脂包括在成形为料片并充电时能够保持大量捕获的静电电荷的任何热塑性绝缘聚合物。通常,此类树脂在预期用途温度的DC(直流电)电阻率大于 $10^{14} \Omega\text{-cm}$ 。能够获得捕获电荷的聚合物包括聚烯烃,例如聚丙烯、聚乙烯和聚(4-甲基-1-戊烯);聚氯乙烯;聚苯乙烯;聚碳酸酯;聚酯,包括聚交酯;以及全氟聚合物和共聚物。特别可用的材料包括聚丙烯、聚(4-甲基-1-戊烯)、它们的共混物或由丙烯和4-甲基-1-戊烯中的至少一者形成的共聚物。

[0030] 合适的热塑性树脂的示例包括例如聚丙烯树脂:ESCORENE PP3746G,可从美国德克萨斯州欧文市的埃克森美孚公司(Exxon-Mobil Corporation, Irving, TX)商购获得;TOTAL PP3960、TOTAL PP3860和TOTAL PP3868,可从美国德克萨斯州休斯敦的美国道达尔石化公司(Total Petrochemicals USA Inc., Houston, TX)商购获得;以及METOCENE MF650W,可从荷兰鹿特丹的利安德巴塞尔工业公司(LyondellBasell Industries, Inc., Rotterdam, Netherlands)商购获得;以及聚-4-甲基-1-戊烯树脂TPX-MX002,可从日本东京的三井化学株式会社(Mitsui Chemicals, Inc., Tokyo, Japan)商购获得。

[0031] 苯酚盐用作驻极体料片的电荷增强剂。苯并三唑苯酚是已知的并且被用作UV光吸收剂,但是苯并三唑盐很不常见,并且对它们的研究比制备它们的苯并三唑酚要少得多。在EP专利公开No.351,732中,各种苯并三唑苯酚盐被用作聚酯聚合物组合物中提供高结晶速率的基本成分。

[0032] 在本公开中,已经制备了多种取代的苯并三唑苯酚盐,并且已经表明它们是可用于驻极体料片的电荷加强添加剂。在与本公开同日提交的标题为“Substituted Benzotriazole Phenolate Salts”的共同未决专利申请代理人案卷号76176US002中进一步描述了这些苯酚盐。这些盐中的一些是包含取代的苯并三唑苯酚盐阴离子和金属阳离子的盐的新物质组合物。其他的是由市售苯酚材料制备的盐。

[0033] 本文所公开的组合物是包含具有式I结构的取代的苯并三唑苯酚盐阴离子和金属阳离子的盐的物质组合物:



式 I

[0035] 在式I中, R^1 和 R^3 中的至少有一个包含取代基团,即除了氢原子之外的基团。在许多实施方案中, R^1 和 R^3 均包含取代基团。在一些实施方案中, R^1 不会被取代,即 R^1 包含氢原子,在许多其他实施方案中, R^1 是取代基团。在式I中, n 为1-4的整数,并且 M 包含化合价为 n 的过渡金属或主族金属原子。在一些实施方案中,其中 $n=1$, M 包含锂、钠或钾。值 n 也指盐的阴离子部分的化学计量。如果 M 的化合价大于1,则金属阳离子与 n 个阴离子部分络合。

[0036] 在 R^1 不会被取代(即, R^1 为氢原子)的实施方案中, R^3 包含含有1-20个碳原子的烷基、烷氧基或芳氧基,并且 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的每一者独立地包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或卤素原子。在一个实施方案中, R^1 包含氢原子, R^3 包含具有一个碳原子的烷基基团,并且 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的每一者独立地包含氢原子。在另一个实施方案中, R^1 包含氢原子, R^3 包含具有4个碳原子的烷氧基基团,并且 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的每一者独立地包含氢原子。

[0037] 在各种实施方案中, R^1 包含取代基团或连接基团。其中 R^1 包含连接基团(通式为-X-Y的基团,其中Y是尺寸和/或空间尺寸与苯并三唑苯酚盐基分子相当的基团)的实施方案将在下面关于式II进行讨论。在 R^1 包含取代基团的实施方案中, R^1 包含卤素原子、烷基基团或取代的烷基基团、烯基基团或包含 $-O-R^9$ 、 $-N-R^9R^{10}$ 、 $-B(OR^{18})(OR^{19})$ 或 $-SiR^{20}_3$ 的基团。在这些实施方案中, R^9 包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或含杂原子的基团,所述含杂原子的基团包含一个或多个氧原子、氮原子、硫原子或磷原子,并且 R^{10} 包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或含杂原子的基团,所述含杂原子的基团包含一个或多个氧原子、氮原子、硫原子或磷原子,或者 R^9 和 R^{10} 与连接的原子一起形成杂环结构,每个 R^{18} 和 R^{19} 独立地为氢原子、烷基基团、芳基基团或者 R^{18} 和 R^{19} 与连接的原子一起形成杂环结构,每个 R^{20} 基团为烷基基团,并且 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 中的每一者独立地包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或卤素原子。下面将更详细地描述这些实施方案中的每一个实施方案。

[0038] 在一些实施方案中, R^1 包括卤素原子。合适的卤素原子包括氟、溴、氯和碘。特别合适的是溴(Br)和氯(Cl)。

[0039] 在一些实施方案中, R^1 包含烷基基团、烯基基团或取代的烷基基团。当 R^1 包含烷基

基团时, R^1 通常包含具有1-6个碳原子的烷基基团, 在一个具体实施方案中, R^1 包含具有4个碳原子的烷基基团, 通常为叔丁基基团, 并且 R^3 是具有4个碳原子的烷基基团, 通常为叔丁基基团。当 R^1 包含烯基基团时, R^1 通常包含具有1-6个碳原子的烯基基团, 在一个具体实施方案中, R^1 包含具有3个碳原子的烯基基团, 通常为丙烯基基团, 并且 R^3 是具有1个碳原子的烷基基团, 通常为甲基基团。当 R^1 包含取代的烷基基团时, R^1 通常包含具有1-12个碳原子的芳基取代的烷基基团, 在一个具体实施方案中, R^1 包含具有10个碳原子的取代的烷基基团, 2, 2-二甲基-3-苯基基团, 并且 R^3 是具有8个碳原子的烷基基团, 通常为异辛基基团。

[0040] 在一些实施方案中, R^1 包含 $-O-R^9$ 基团, 其中 R^9 包含具有1-20个碳原子的烷基基团或芳基基团。在这些实施方案中的许多实施方案中, R^3 也是取代基团, R^3 通常是具有1-20个碳原子的烷基基团。

[0041] 在一些实施方案中, R^9 包含具有1-6个碳原子的烷基基团, 在一个具体实施方案中, R^9 包含具有4个碳原子的烷基基团, 并且 R^3 是具有8个碳原子的烷基基团, 通常为异辛基基团。

[0042] 在其他实施方案中, R^9 包含含有取代的苯基基团的芳基基团。在一些具体实施方案中, R^9 包含3-甲基苯基基团或4-甲基苯基基团, 并且 R^3 是具有8个碳原子的烷基基团, 通常为异辛基基团。

[0043] 在另一组实施方案中, R^1 包含 $-N-R^9R^{10}$ 基团。在这些实施方案中的一些实施方案中, R^9 包含具有1-20个碳原子的烷基基团或芳基基团。在这些实施方案中, R^{10} 独立地包含氢原子或具有1-6个碳原子的烷基基团。在这些实施方案中的许多实施方案中, R^3 也是取代基团, R^3 通常是具有1-20个碳原子的烷基基团。

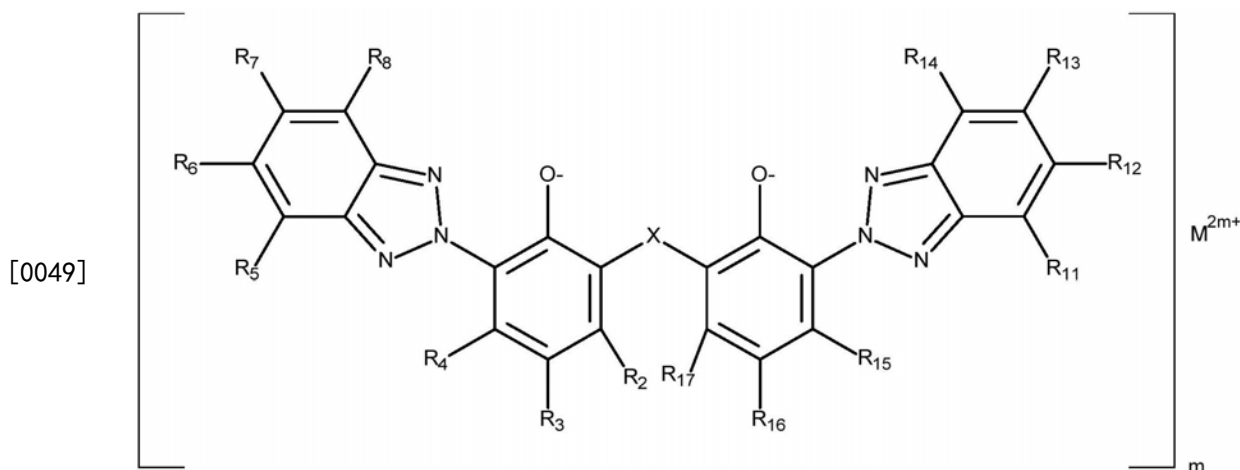
[0044] 在一些实施方案中, R^9 包含具有1-6个碳原子的烷基基团或包含4-烷基取代的苯基基团的芳基基团, 其中烷基取代的基团具有1-6个碳原子, 并且 R^{10} 包含氢原子。

[0045] 在一个具体实施方案中, R^9 包含具有1个碳原子的烷基基团(甲基基团), R^{10} 包含氢原子并且 R^3 是具有8个碳原子的烷基基团, 通常为异辛基基团。在一个具体实施方案中, R^9 包含具有6个碳原子的烷基基团, R^{10} 包含氢原子并且 R^3 是具有8个碳原子的烷基基团, 通常为异辛基基团。在另一个具体实施方案中, R^9 包含4-烷基取代的苯基基团, 其中烷基取代的基团具有6个碳原子(即, 该基团包含4-己基苯基基团), R^{10} 包含氢原子并且 R^3 是具有8个碳原子的烷基基团, 通常为异辛基基团。

[0046] 在另一个具体实施方案中, R^1 包含 $-B(OH)_2$ 基团, 在其他实施方案中, R^1 包含 $-B(-O-C(Me)_2-C(Me)_2-O-)$, 并且 R^3 是具有8个碳原子的烷基基团, 通常为异辛基基团。

[0047] 在另一个具体实施方案中, R^1 包含 $-SiR^{20}_3$ 基团, 其中 R^{20} 包含具有1-6个碳原子的烷基基团, 在一些实施方案中, R^{20} 包含3个碳原子, R^{20} 通常包含异丙基基团。

[0048] 如上所述, 在其他实施方案中, R^1 基团是尺寸和/或空间尺寸与苯并三唑苯酚盐基分子相当的基团, 实际上是通过氧原子、碳基、氨基或硫基连接基团与苯并三唑苯酚盐基分子连接的另一种苯并三唑苯酚盐。这种第二类型的化合物的示例通过下面的式II描述:



式 II

[0050] 式II的结构可看作式I的化合物,其中 R^1 基团是 $-X-R^9$ 基团,X是包含 $-O-$ 、 $-NR^{10}-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 或 $-CH_2-$ 的连接基团,其中 $S(O)$ 是亚磺酰基基团 $S=O$, $S(O)_2$ 是磺酰基基团 $O=S=O$,并且其中 R^{10} 包含氢原子、烷基基团或芳基基团。这些实施方案中的 R^9 基团是另一种苯并三唑苯酚盐基团,其可与基础苯并三唑苯酚盐基团相同或不同。在这些实施方案中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 中的每一者独立地包含氢原子、烷基基团、烯基基团、芳基基团或卤素原子。

[0051] 在式II中,M是化合价为 $2m$ 的金属离子, m 也描述了盐的阴离子部分的化学计量。在这种情况下, m 可以是从小于0.5、1.0或2中选择的非整数。如果 m 为0.5,则金属盐M为一价金属($2m=1$)并且阴离子部分的化学计量为0.5(即,每个M离子二分之一个阴离子部分,或每1个阴离子部分2个M离子)。如果 m 为1,则金属盐M是二价金属离子,并且阴离子部分的化学计量为1。如果 m 为2,则金属盐M是四价金属离子,并且阴离子部分的化学计量为2,意味着每个M离子存在两个阴离子。通常,盐M的阳离子部分是化合价为1或2的金属阳离子。在M为一价的实施方案中,M是锂、钠或钾。在M为二价的实施方案中,M是钙、镁或钴。在一些实施方案中,M是四价金属离子($m=2$)或钛或钒。

[0052] 在式II的化合物的一些实施方案中,X包含 $-NR^{10}-$ 连接基团,其中 R^{10} 包含氢原子或包含1-3个碳原子的烷基基团。通常在这些实施方案中, R^3 和 R^{16} 基团是取代基团,其中 R^3 和 R^{16} 各自包含具有1-20个碳原子的烷基基团。通常, R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{17} 中的每一者为氢原子。

[0053] 在一个具体实施方案中,X包含 $-NR^{10}-$ 连接基团,其中 R^{10} 包含氢原子, R^3 和 R^{16} 基团是具有8个碳原子的烷基基团,通常为异辛基基团,并且 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{17} 中的每一者为氢原子。

[0054] 在另一个具体实施方案中,X包含 $-NR^{10}-$ 连接基团,其中 R^{10} 包含具有1个碳原子的烷基基团(甲基基团), R^3 和 R^{16} 基团是具有8个碳原子的烷基基团,通常为异辛基基团,并且 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{17} 中的每一者为氢原子。

[0055] 在式II的化合物的一些实施方案中,X包含 $-O-$ 连接基团。通常在这些实施方案中, R^3 和 R^{16} 基团是取代基团,其中 R^3 和 R^{16} 各自包含具有1-20个碳原子的烷基基团。通常, R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{17} 中的每一者为氢原子。

[0056] 在一个具体实施方案中,X包含 $-O-$ 连接基团, R^3 和 R^{16} 基团是具有8个碳原子的烷基

基团,通常为异辛基基团,并且 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{17} 中的每一者为氢原子。

[0057] 在式II的化合物的一些实施方案中,X包含-S-连接基团。通常在这些实施方案中, R^3 和 R^{16} 基团是取代基团,其中 R^3 和 R^{16} 各自包含具有1-20个碳原子的烷基基团。通常, R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{17} 中的每一者为氢原子。

[0058] 在一个具体实施方案中,X包含-S-连接基团, R^3 和 R^{16} 基团是具有8个碳原子的烷基基团,通常为异辛基基团,并且 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{17} 中的每一者为氢原子。

[0059] 在一些实施方案中,X包含亚甲基- CH_2 -。通常在这些实施方案中, R^3 和 R^{16} 基团是取代基团,其中 R^3 和 R^{16} 各自包含具有1-20个碳原子的烷基基团。通常, R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{17} 中的每一者为氢原子。在具体实施方案中, R^3 和 R^{16} 各自包含异辛基基团。制备该盐的苯酚可从德国路德维希港的巴斯夫(BASF,Ludwigshafen,Germany)以商品名TINUVIN 360商购获得。

[0060] 可加入任何合适的量的电荷加强添加剂或多种添加剂的组合。本公开的电荷加强添加剂已经被证明即使加入相对少的量也有效。电荷加强添加剂或多种添加剂的组合通常存在于热塑性树脂中,并且基于共混物的总重量计,电荷加强添加剂或多种添加剂以至多约10重量%的量进行共混,或更通常地以在0.02重量%至5重量%的范围内的量进行共混。在一些实施方案中,电荷加强添加剂或多种添加剂的组合以下述范围内的量存在:0.1重量%至3重量%、0.1重量%至2重量%、0.2重量%至1.0重量%或0.25重量%至0.5重量%。

[0061] 热塑性树脂与电荷加强添加剂或多种添加剂的组合的共混物可通过熟知的方法制备。共混物通常通过熔融挤出技术进行加工,因此可应用间歇工艺将共混物预混成粒料,或者可应用连续工艺在挤出机中混合热塑性树脂与电荷加强添加剂或多种添加剂。在采用连续工艺时,热塑性树脂和电荷加强添加剂或添加剂可以固体的形式进行预混合,或分别添加至挤出机并让它们在熔化的状态混合。

[0062] 可用于形成预共混粒料的熔融混合器的示例包括提供分散混合功能、分布混合功能或分散混合与分布混合组合功能的熔融混合器。间歇式方法的示例包括使用BRABENDER(例如可从新泽西州南哈肯萨克C.W.布拉本德仪器公司(C.W.Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, NJ)商购获得的BRABENDER PREP CENTER) Brabender Instruments, Inc.;或BANBURY内部混合和研磨设备(例如,可从美国康乃狄克州安索尼亚的法雷尔公司(Farrel Co.; Ansonia, CT)商购获得的设备)。间歇式混合后,可立即将所生成的混合物骤冷并将其保存于混合物熔融温度以下的温度以备后续加工。

[0063] 连续方法的示例包括单螺杆挤出、双螺杆挤出、圆盘挤出、往复式单螺杆挤出和销钉机简单螺杆挤出。连续方法可包括使用分配元件如腔体转移混合器(例如,CTM,可从英国什鲁斯伯里的RAPRA科技有限公司(RAPRA Technology, Ltd.; Shrewsbury, England)商购获得)。以及销钉混合元件、静态混合元件或分散混合元件(可商购获得的例如MADDOCK混合元件或SAXTON混合元件)。

[0064] 可用于挤压通过间歇工艺制备的预共混粒料的挤出机的示例包括与上述连续工艺中所描述的设备类型相同的设备。可用的挤出条件通常是适于挤出不含添加剂的树脂的那些条件。

[0065] 可使用任何合适的技术,将热塑性树脂与电荷加强添加剂或多种添加剂的挤出共混物浇注或涂覆成膜或薄片或者可形成纤维料片。通过例如美国专利6,524,488 (Insley等人)所述的方法,膜可制成多种制品,包括过滤介质。纤维料片可由多种纤维类型制成,包括例如熔喷微纤维、短纤维、原纤化膜以及它们的组合。制备纤维料片的技术包括例如气纺法、湿法成网法、水缠结法、纺粘法、熔喷法以及它们的组合。熔喷和纺粘的非织造微纤维料片尤其可用作过滤介质。

[0066] 熔喷和纺粘的非织造微纤维驻极体过滤器尤其可用作呼吸器的空气过滤器元件(例如过滤面罩),或可用于诸如以下用途:家用和工业空调、空气净化器、真空吸尘器、医用空气管路过滤器以及车辆与普通设备(例如计算机、计算机磁盘驱动器和电子设备)用空气调节系统。在一些实施方案中,驻极体过滤器与呼吸器组件组合,形成专门供个人使用的呼吸装置。应用于呼吸器时,驻极体过滤器可以为模制、打褶或折叠的半面罩呼吸器、可替换滤芯或滤罐、或预过滤器的形式。

[0067] 可用于本公开中的熔喷微纤维可如Van A.Wente,“Superfine Thermoplastic Fibers,”Industrial Engineering Chemistry,vol.48,pp.1342-1346 (Van A.Wente,超细热塑性纤维,工业工程化学,第48卷第1342-1346页)和Van A.Wente等人所著的出版于1954年5月25日的Report No.4364of the Naval Research Laboratories(海军研究实验室第4364号报告)中名为“Manufacture of Super Fine Organic Fibers(超细有机纤维的制造)”中所述制备。

[0068] 纺粘微纤维可通过纺粘工艺形成,其中一种或多种连续无聚合物纤维挤出到收集器中,例如,如美国专利4,340,563和8,162,153以及美国专利公开2008/0038976所述。

[0069] 可用于纤维驻极体过滤器的熔喷和纺粘微纤维通常具有约1微米-100微米,更通常为2微米至30微米的有效纤维直径(EFD),在一些实施方案中为约7微米至15微米,这些有效纤维直径是根据英国机械工程师协会的Davies,C.N.于1952年发表在伦敦论文集1B中的“气载粉尘和粒子的分离”一文(Davies,C.N.,“The Separation of Airborne Dust and Particles,”Institution of Mechanical Engineers,London,Proceedings 1B,1952)中所示出的方法计算得出。

[0070] 短纤维也可存在于料片中。与仅由吹塑微纤维形成的料片相比,短纤维的存在提供了通常更为蓬松有弹性且密度更小的料片。一般来讲,存在的短纤维不超过约90重量%,更通常不超过约70重量%。包含短纤维的料片的示例在美国专利4,118,531 (Hauser)中公开。

[0071] 料片也可包含吸附剂颗粒物质,例如活性炭或氧化铝。此类颗粒存在的量可以最多为料片内容物体积的约80%。载有颗粒的料片的示例在以下专利中有所描述:例如美国专利3,971,373 (Braun)、美国专利4,100,324 (Anderson)以及美国专利4,429,001 (Kolpin等人)。

[0072] 各种可选的添加剂可与热塑性组合物共混,包括例如颜料、光稳定剂、主要和次要的抗氧化剂、金属钝化剂、阻胺、受阻酚、脂肪酸金属盐、亚磷酸三酯、磷酸盐、含氟化合物、成核剂以及它们的组合。另外,在一些情况下,抗氧化剂也可发挥电荷加强添加剂的功能。可行的电荷添加剂包括热稳定有机三嗪化合物或低聚物,除了位于三嗪环上的那些氮原子,该化合物或低聚物包含至少一个氮原子,参见例如授予Rousseau等人的美国专利6,

268,495、5,976,208、5,968,635、5,919,847和5,908,598。已知用于增强驻极体的另一种添加剂是“CHIMASSORB 944”：(聚[[6-(1,1,3,3,-四甲基丁基)氨基]-s-三嗪-2,4-取代基][[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]环己烷[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]])，可购自德国路德维希港巴斯夫公司(BASF,Ludwigshafen,Germany)。电荷加强添加剂可为N-取代的氨基芳香化合物，特别是三氨基取代的化合物，例如2,4,6-三苯胺基-对-(碳-2'-乙基己基-1'-氧)-1,3,5-三嗪，可以商品名“UVINUL T-150”购自德国路德维希港巴斯夫公司(BASF,Ludwigshafen,Germany)。另一电荷添加剂为2,4,6-三-(十八烷基氨基)-三嗪，其也被称为三硬酯基三聚氰胺(“TSM”)。美国专利申请序列号61/058,029、美国专利申请序列号61/058,041、美国专利7,390,351(Leir等人)、美国专利5,057,710(Nishiura等人)和美国专利4,652,282和4,789,504(Ohmori等人)中提供了电荷加强添加剂的其他示例。

[0073] 另外，可对料片表面进行化学改性处理。可通过如下步骤实现表面氟化：将聚合物制品置于包含含氟物质和惰性气体的大气环境中，然后进行放电以对聚合物制品的表面化学进行改性。放电可具有等离子体形式，例如AC电晕放电。该等离子体氟化法使氟原子存在于聚合物制品的表面上。等离子体氟化过程在授予Jones/Lyons等人的美国专利6,397,458、6,398,847、6,409,806、6,432,175、6,562,112、6,660,210和6,808,551中有所描述。具有高氟饱和系数的驻极体制品在授予Spartz等人的美国专利7,244,291中有所描述，具有低氟饱和系数并结合杂原子的驻极体制品在授予Kirk等人的美国专利7,244,292中有所描述。其他公开氟化技术的专利公开包括：美国专利6,419,871、6,238,466、6,214,094、6,213,122、5,908,598、4,557,945、4,508,781和4,264,750；美国专利公开US2003/0134515A1和US 2002/0174869A1；和国际专利公开WO 01/07144。

[0074] 根据本公开制备的驻极体过滤介质通常具有在约10g/m²至500g/m²范围内的基重(单位面积质量)，在一些实施方案中为约10g/m²至100g/m²。在制备熔喷微纤维料片的过程中，可通过例如改变收集器速度或模具吞吐量来控制基重。过滤介质的厚度通常为约0.25毫米至20毫米，在一些实施方案中为约0.5毫米至2毫米。过滤元件中通常使用多层驻极体料片。纤维驻极体料片的密实度通常为约1%到25%，更通常地为约3%至10%。密实度是限定料片固体比率的无单位参数。总体而言，本公开的方法可提供这样的驻极体料片，其在整个料片内具有大致均匀的电荷分布，而与基重、厚度或介质密实度无关。驻极体过滤介质和生产该介质的树脂不应进行任何可能增加其电导率的不必要处理，例如将其暴露于电离辐射、γ射线、紫外线照射、高温分解、氧化等。

[0075] 驻极体料片可在其形成时带上电荷，或者料片可在其形成后带上电荷。在驻极体过滤介质中，该介质通常在形成料片后带上电荷。通常可以使用本领域已知的任何标准充电方法。例如，可通过多种方法进行充电，包括摩擦起电、电晕放电和水充电。还可以使用这些方法的组合。如上所述，在一些实施方案中，本公开的驻极体料片需要具有这样的特点，即能够单独通过电晕放电进行充电，特别是直流电晕放电，无需另外的充电方法。

[0076] 合适的电晕放电工艺的示例在美国专利Re.No.30,782(van Turnhout)、美国专利Re.No.31,285(van Turnhout)、美国专利Re.No.32,171(van Turnhout)、美国专利4,215,682(Davis等人)、美国专利4,375,718(Wadsworth等人)、美国专利5,401,446(Wadsworth等人)、美国专利4,588,537(Klaase等人)、美国专利4,592,815(Nakao)以及美国专利6,365,088(Knight等人)中有所描述。

[0077] 可用于对驻极体料片充电的另一种技术是水充电。料片的水充电通过使纤维与水以足以赋予纤维电荷的方式接触,随后干燥料片来进行。水充电的一个示例涉及用水射流或水滴流,以足以为料片提供提高过滤性的驻极体电荷的压力冲击料片,并且然后干燥料片。达到最佳结果的必需压力根据以下因素而变化:使用的喷雾器的类型、形成织物的聚合物类型、加入到聚合物的添加剂的类型和浓度、料片的厚度和密度以及是否在水充电之前进行预处理,例如电晕表面处理。一般来讲,水压力在约10psi至500psi (69kPa至3450kPa) 范围内为合适的。水射流或水滴流可以由任何合适的喷雾装置提供。可用的喷雾装置的一个示例是用于水力缠结纤维的设备。水充电的合适方法的示例在美国专利5,496,507 (Angadjivand等人) 中有所描述。其它方法在美国专利6,824,718 (Eitzman等人)、美国专利6,743,464 (Insley等人)、美国专利6,454,986 (Eitzman等人)、美国专利6,406,657 (Eitzman等人) 以及美国专利6,375,886 (Angadjivand等人) 中有所描述。料片的水充电也可以使用美国专利7,765,698 (Sebastian等人) 中公开的方法进行。

[0078] 为评估过滤性能,已经开发出多种过滤测试方案。这些测试包括使用标准测试用气溶胶(诸如邻苯二酸二辛酯(DOP))测定过滤器料片的气溶胶渗透率,通常以气溶胶渗透穿过过滤器料片的百分比(%Pen)表示;并且这些测试包括测定整个过滤器料片的压降(ΔP)。根据这两个测试,通过下列公式可以计算称为品质因数(QF)的数值:

[0079] $QF = -\ln(\%Pen/100) / \Delta P$,

[0080] 其中 $\ln$ 代表自然对数。较高的QF值表明过滤性能较好,QF值下降则表明过滤性能降低。测定这些值的详细方法在实施例部分展示。通常,本公开的过滤介质在6.9厘米/秒的面速度下测得QF值为 $0.3(\text{mm H}_2\text{O})^{-1}$ 或更大。

[0081] 为了验证特定的过滤介质是带静电荷性质的,可以检查其在暴露于离子化X射线辐射前后的性能。如文献中所述,例如,由R.C.Brown于1993年在佩加蒙出版社(Pergamon Press)上发表的Air Filtration(空气过滤)以及由A.J.WAKER和R.C.BROWN于1988年在Applied Radiation and Isotopes(应用辐射与同位素)第39卷第7号第677-684页上发表的“Application of Cavity Theory to the Discharge of Electrostatic Dust Filters by X-Rays”(空穴理论在X射线静电除尘过滤器放电中的应用),如果静电充电过滤器暴露于X射线中,则暴露之后气溶胶穿过过滤器的渗透率要大于暴露之前,原因是X射线在纤维之间的气体腔中产生的离子将中和一些电荷。因而,可以获得渗透率对累积的X射线暴露的图,该图显示稳定增加到进一步辐射不再引起变化的恒定水平。在该点处,所有的电荷均被从过滤器除去。

[0082] 这些观察结果促使研究人员采用另一种测试方案来表征过滤性能,也就是X射线放电测试。在此测试方案中,选择数片要测试的过滤介质,使其经受X射线辐射以对驻极体料片放电。此测试的一个属性为它确认该料片为驻极体。由于已知X射线会除去驻极体电荷,因此将过滤介质暴露于X射线并在该暴露前后测量过滤器的性能,通过比较暴露前后的过滤器性能可以确定过滤介质是否为驻极体。如果在暴露于X射线辐射之后,过滤器性能未发生改变,则表明没有任何电荷被除去,该材料不是驻极体。然而,如果暴露于X射线辐射之后,过滤器性能发生下降,则表明该过滤介质为驻极体。

[0083] 当执行此项测试时,通常在过滤介质暴露于X射线辐射前后对过滤性能进行测量,如美国专利8,790,449中详细描述。当如以下实施例部分所述,按照“过滤性能测试方法”

进行测试时,渗透率百分比可以根据以下公式进行计算:渗透率百分比 = $(\ln(\text{初始DOP渗透百分比}/100) / (\ln(60\text{分钟的X射线辐射之后的DOP渗透百分比}/100))) \times 100$ 。为了使料片具有充足的电荷以用作过滤器,渗透率%通常为至少300%。随着渗透率%增大,料片过滤性能也增加。在一些实施方案中,渗透率%为至少400%、500%或600%。在优选的实施方案中,渗透率百分比为至少750%或800%。在一些实施方案中,料片具有至少1000%或至少1250%的渗透率%。

[0084] 当如以下实施例部分所述,按照“过滤性能测试方法”进行测试时,在6.9厘米/秒的面速度下,初始品质因数(暴露于X射线之前)通常为至少 $0.3 (\text{mm H}_2\text{O})^{-1}$,更通常地为至少 $0.4 (\text{mm H}_2\text{O})^{-1}$ 甚至 $0.5 (\text{mm H}_2\text{O})^{-1}$ 。在一些实施方案中,初始品质因数为至少 $0.6 (\text{mm H}_2\text{O})^{-1}$ 或 $0.7 (\text{mm H}_2\text{O})^{-1}$ 。在其它实施方案中,初始品质因数为至少0.8、至少0.90、至少1.0、或甚至大于 $1.0 (\text{mm H}_2\text{O})^{-1}$ 。暴露于X射线60分钟之后,品质因数通常低于初始品质因数的50%。在一些实施方案中,初始品质因数为至少 $0.5 (\text{mm H}_2\text{O})^{-1}$ 或更大,暴露于X射线60分钟之后,品质因数低于 $0.15 (\text{mm H}_2\text{O})^{-1}$ 。

[0085] 实施例

[0086] 这些实施例仅为了进行示意性的说明,并非意在限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则实施例以及说明书的余下部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。溶剂为Alfa Aesar (ChemSeal级)并且在使用时无需进一步纯化。用于分离、隔绝、色谱法和其他一般用途的溶剂可购自EMD (Omnisolv级)。

[0087] 在所有实施例中使用以下缩写:M=摩尔;min=分钟;h=小时;equiv=当量;x=次数;g=克;mg=毫克;mmol=毫摩尔;L=升;mL=毫升;rt=室温;aq=水性;RBF=圆底烧瓶。

[0088] 材料.

[0089] 以下是所使用的市售材料和试剂的表格。

化合物	供应商
碱	
乙醇钠 (在乙醇中约 20%)	梯希爱美国公司 (TCI America)
叔丁醇钠	梯希爱美国公司 (TCI America)
正丁基锂 (1.6M 己烷溶液)	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)
碳酸钾	EMD 密理博公司(EMD)

[0091]

	Millipore)
碳酸铯	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
氢氧化钾	EMD 密理博公司 (EMD Millipore)
三甲胺	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)
碳酸氢钠	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)
氯化铵	VWR 公司
氧化剂	
1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
尿素过氧化氢加合物	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
间氯过氧苯甲酸	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
配体	
2-(二环己基膦基)-2',4',6'-三-异丙基-1,1'-联苯 (XPhos)	STREM 公司
2-(二叔丁基膦基)-3-甲氧基-6-甲基-2'-4',6'-三异丙基-1,1'-联苯 (RockPhos)	STREM 公司
2-(二叔丁基膦基)-3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苯(<i>t</i> -buBrettPhos)	STREM 公司
1,1'-二(二苯基膦基)二茂铁	STREM 公司
催化剂	
三(二亚苄基丙酮)二钯	STREM 公司
乙酸钯	梯希爱美国公司 (TCI America)
烯丙基氯化钯(II)二聚体	兰开斯特公司
醋酸铜	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
甲磺酰氧基(2-(二叔丁基膦基)-3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苯)(2'-氨基-1,1'-联苯-2-基)钯(II) (XPhos 预催化剂)	STREM 公司
甲磺酰氧基(2-(二叔丁基膦基)-3-甲氧基-6-甲基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苯)(2'-氨基-1,1'-联苯-2-基)钯(II) (RockPhos 预催化剂)	STREM 公司
甲磺酰氧基(2-(二叔丁基膦基)-3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苯)(2'-氨基-1,1'-联苯-2-基)钯(II)	STREM 公司

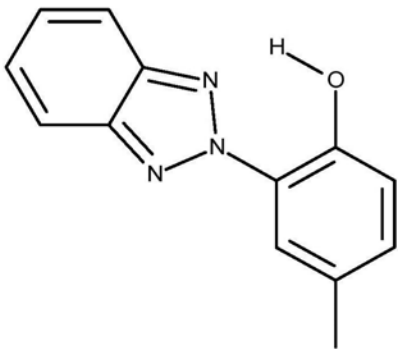
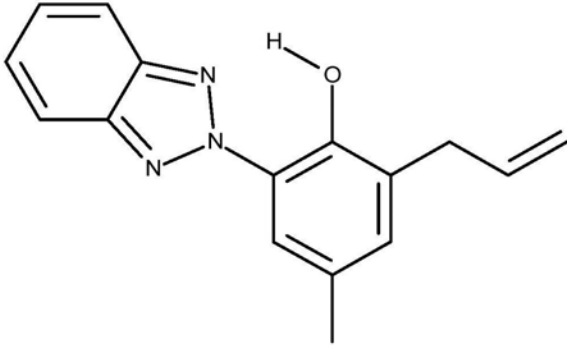
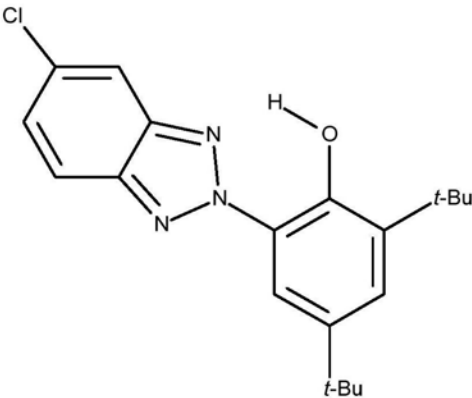
[0092]

(t-BuBrettPhos 预催化剂)	
试剂	
对甲苯基硼酸	奥德里奇化学公司
硼酸三甲酯	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
碘甲烷	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
三异丙基氯硅烷	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
三溴化硼	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)
亚硫酸氯	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
三氟甲基磺酸酐	奥克伍德公司
2- (2H-苯并三唑-2-基) -4- (1,1,3,3-四甲基丁基) 苯酚	梯希爱美国公司 (TCI America)
间甲酚	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
正丁醇	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)
甲胺盐酸盐	奥德里奇化学公司
4-正丁基苯胺	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
己胺	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
氨 (在二恶烷中为 0.5M)	西格玛奥德里奇 (Sigma Aldrich)
三氟钨	STREM 公司
硫代乙酸钾	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
3,5-双 (三氟甲基) 苯胺	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)
1-溴-4- (十七氟辛基) 苯	西格玛奥德里奇 (Sigma Aldrich)
1-碘十八烷	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)

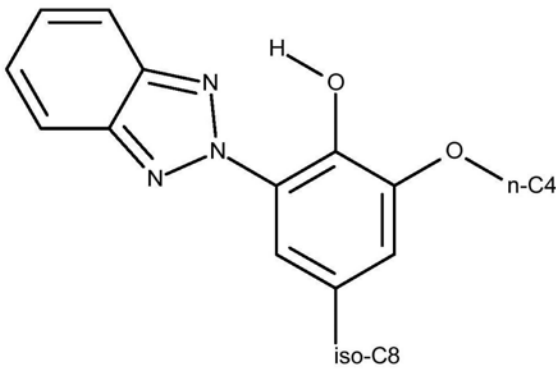
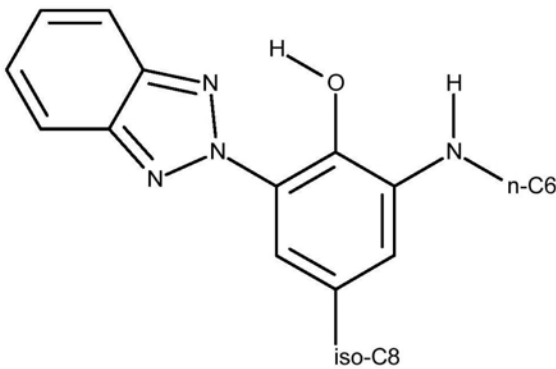
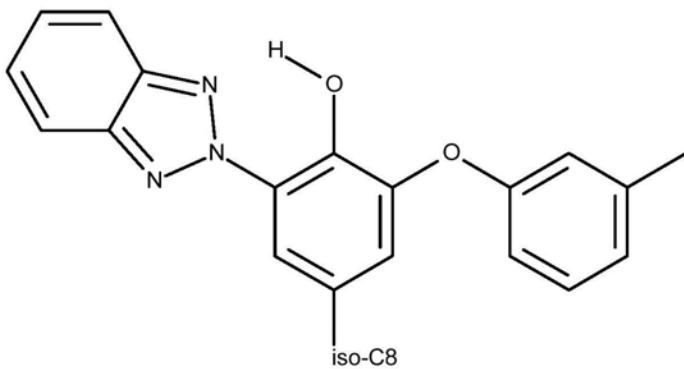
[0093] 公开的苯酚化合物结构式。

[0094] 下表提供了本专利申请中用于制备苯酚盐的苯酚化合物的结构式的概要。苯酚可商购获得或者在下面的合成实施例中制备。

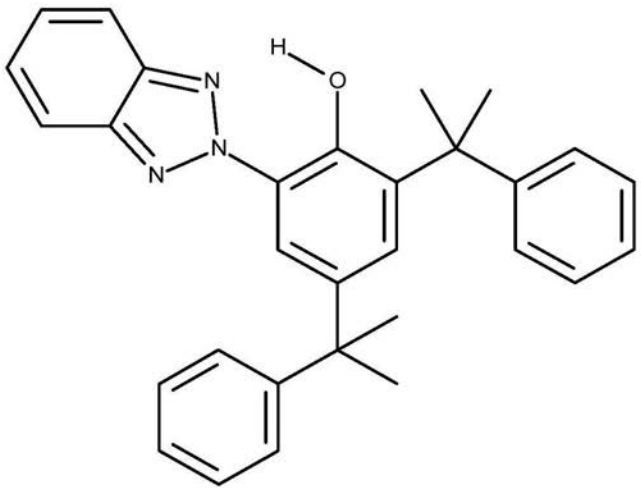
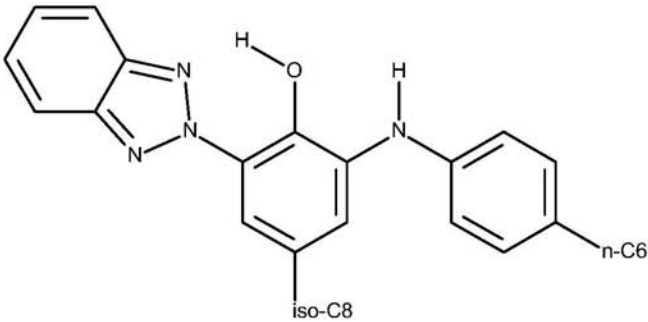
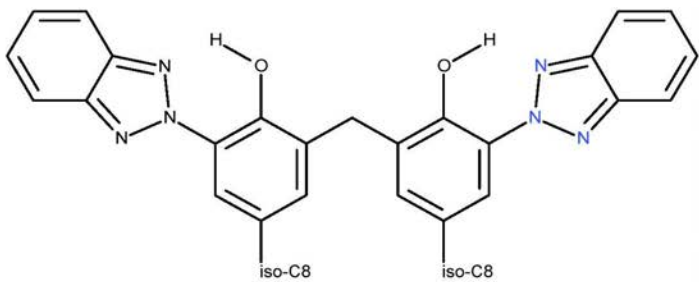
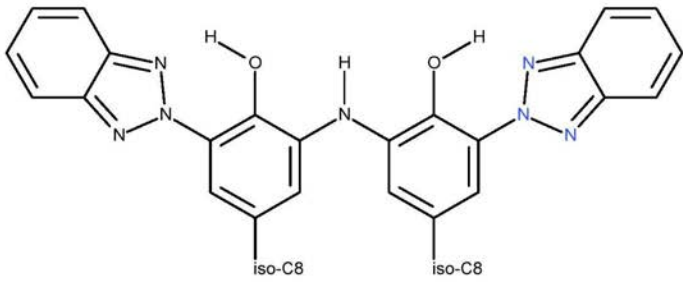
[0095]

名称	来源	结构
苯酚-1	市售	 <chem>Cc1ccc(cc1Oc2nc3ccccc3nn2)n4ccccc4</chem>
苯酚-2	市售	 <chem>Cc1ccc(cc1Oc2nc3ccccc3nn2)CC=C</chem>
苯酚-3	市售	 <chem>Cc1ccc(cc1Oc2nc3ccccc3nn2)C(C)(C)C</chem>

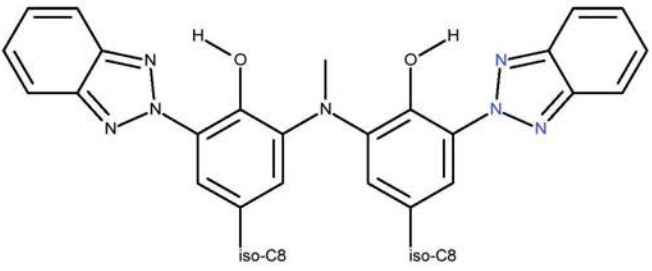
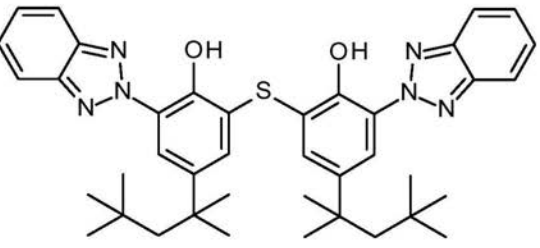
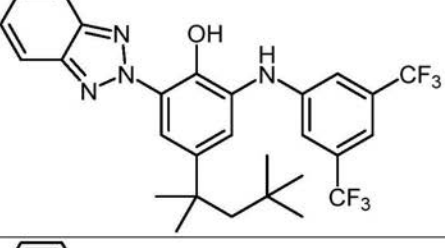
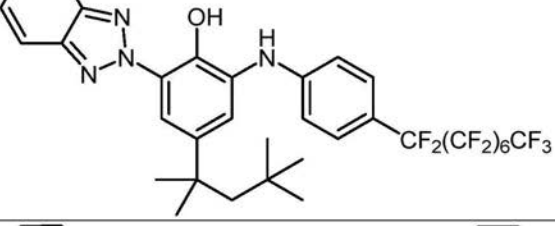
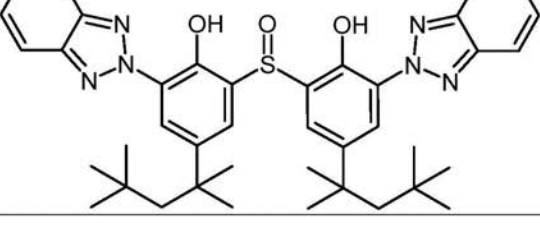
[0096]

苯酚-4	合成实施例 SE2	
苯酚-5	合成实施例 SE4	
苯酚-6	合成实施例 SE3	

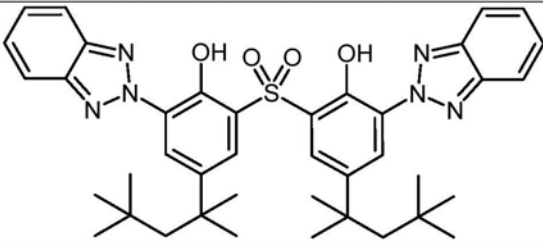
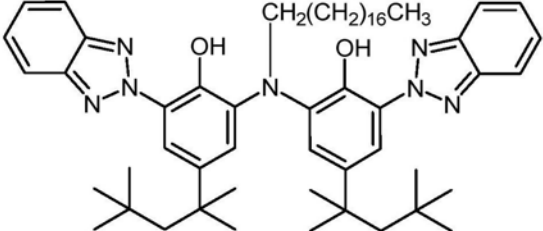
[0097]

苯酚-7	市售	
苯酚-8	合成实施例 SE5	
苯酚-9	市售	
苯酚-10	合成实施例 SE6	

[0098]

苯酚-11	合成实施例 SE7	
苯酚-12	合成实施例 SE8	
苯酚-13	市售	
苯酚-14	合成实施例 SE9	
苯酚-15	合成实施例 SE10	
苯酚-16	合成实施例 SE11	

[0099]

苯酚-17	合成实施例 SE12	
苯酚-18	合成实施例 SE13	

[0100] 苯酚的通用合成

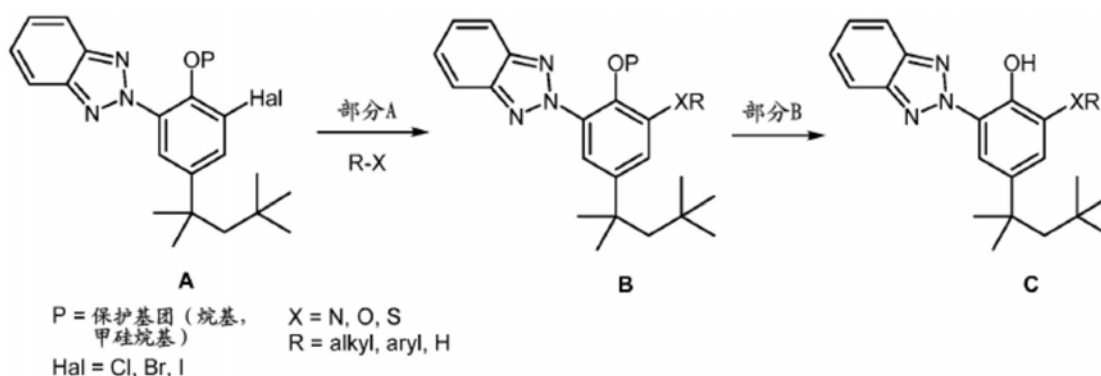
[0101] 在下面的实施例中,使用可购自美国弗吉尼亚州夏洛茨维尔的Biotage公司(Biotage, Inc, Charlottesville, Virginia, USA)的ISOLERA系统进行自动快速层析法(AFC)。对于这些纯化,Biotage SNAP Ultra硅胶柱与己烷/乙酸乙酯梯度混合物一起使用。

[0102] 所有中间体和产物都使用500MHz的布鲁克仪器上的¹H和¹³C核磁共振(NMR)进行确认。在一些情况下,也获得了HRMS。

[0103] 下面给出了通用反应方案I,遵循该方案以制备本公开的化合物。为每个合成示例提供了具体的细节。

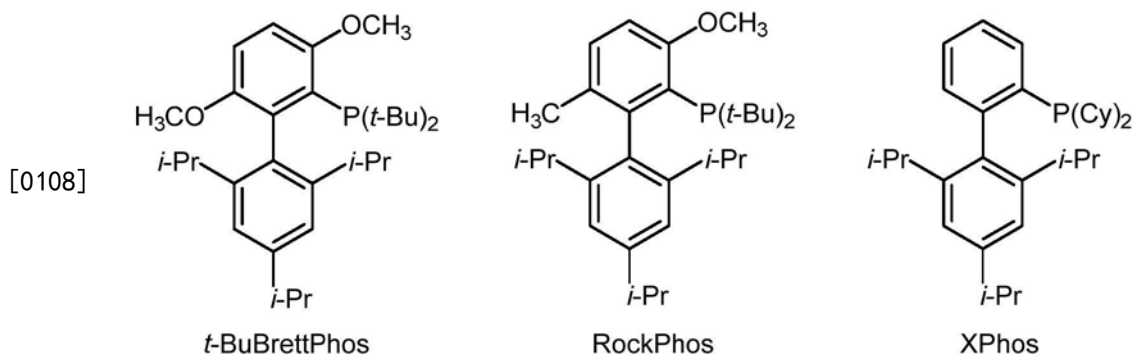
[0104] 通用反应方案I.

[0105]



[0106] 部分A:交叉偶联。受保护的苯酚A经受与钯或铜催化剂进行交叉偶联的条件。有关具体的反应条件,请参阅每个实施例。

[0107] 钯催化(Buchwald-Hartwig交叉偶联):Buchwald、Hartwig及其同事在该文献中报道了一种转化,其中芳基卤化物可通过使用钯催化剂和大块的膦配体转化为成杂原子。以下可商购获得的配体(由Buchwald研发)已经用于合成苯并三唑酚类似物,其中在邻位引入了杂原子(参见化合物B)。这些配体已可购买并且可与钯催化剂络合,并且被称为预催化剂。



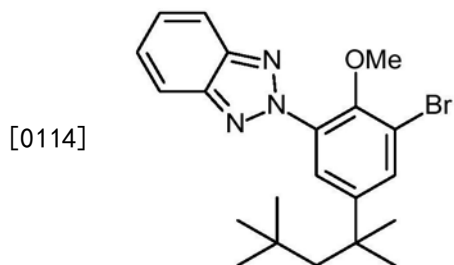
[0109] 铜催化(Chan-Evans-Lam偶联):铜还可用于实现芳基硼酸与苯酚、苯胺或芳基硫醇之间的交叉偶联反应。这被认为是对Ullmann缩合的修改,如在Kürti, L.、Czakó的第1版有机合成中已命名反应的策略应用一文中所描述的。伯灵顿:麻省理工学院,2005年,第464-465页。该反应在铜盐中是化学计量的并且通常在环境条件下进行。

[0110] 部分B:甲基醚的去保护。将甲氧基醚苯并三唑(B,P=Me)溶于二氯甲烷(0.1M)中并冷却至-78℃同时在N₂下搅动。滴加三溴化硼(每个受保护苯酚1当量),使反应混合物缓慢温热至室温。当反应完成时(通过TLC分析),滴加水并将混合物搅动10分钟。将有机层分离并利用DCM(2x)萃取水层。将组合的有机层用饱和NaHCO₃水溶液和盐水洗涤,干燥(Na₂SO₄或MgSO₄),过滤并浓缩。将残余物纯化(SiO₂)得到收率为78-98%的产品。

[0111] 请注意,在下面的合成实施例中,被称为“醚”的化合物是受保护的苯酚,这意味着-OH基团代替“受保护的羟基”,即-OCH₃基团,该基团被去保护以重新形成苯酚羟基。

[0112] 合成实施例SE1:醚-1

[0113] 2-(3-溴-2-甲氧基-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)-2H-1,2,3-苯并三唑



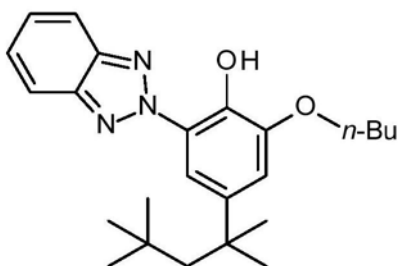
[0115] A部分:溴化。将2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(100g, 309mmol)置于配有搅拌棒的1L圆底烧瓶中并溶于氯仿(500mL)。向其中加入1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲(DBDMH)(45.95g, 161mmol),搅拌混合物并在室温下过夜。此后,将混合物过滤并浓缩,得到深红色残余物。该残余物从二氯甲烷/乙醇中重结晶,得到白色结晶体。母液的多次重结晶得到113g纯产物(91%收率)。

[0116] 部分B:甲基化。将A部分的反应产物置于配有搅拌棒的1L圆底烧瓶中并溶于乙腈(400mL)。加入碳酸钾(20.70g, 150mmol),然后加入碘甲烷(3.3mL, 52.5mmol)。搅拌混合物并在室温下过夜。此后,将反应混合物部分浓缩,用乙酸乙酯稀释并在硅藻土上过滤。将溶液浓缩,得到浓稠的米色油,该米色油随着时间的推移最终硬化,得到20.8g(定量收率)的产物。

[0117] 合成实施例SE2:苯酚-4

[0118] 2-(2H-1,2,3-苯并三唑-2-基)-6-丁氧基-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚

[0119]

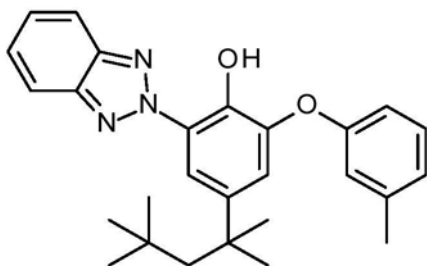


[0120] 将合成实施例SE1中制备的醚1 (4.179g, 10.04mmol)、碳酸铯 (4.91g, 15.06mmol)、烯丙基氯化钯二聚体 (18.4mg, 0.5mol%) 以及RockPhos配体 (23.4mg, 0.5mol%) 置于三个火焰干燥的40打兰小瓶中, 每个小瓶配备有搅拌棒和活化的 $4\text{\AA}$ 分子筛。每个小瓶配有隔垫帽, 并且被抽空然后用 N_2 (3x) 再充气。将甲苯 (10mL) 加入到每个小瓶中, 然后加入无水n-丁醇 (1.8mL, 20.08mmol)。将小瓶置于ChemGlass反应块上并加热至 100°C 持续72小时。此后, 将反应混合物组合, 在硅藻土上过滤并浓缩。通过快速柱层析纯化粗制残余物, 得到淡黄色固体 (9.80g, 79% 收率)。在部分B (通用反应方案I) 后, 通过快速柱层析纯化之后, 游离苯酚被分离为米色固体 (8.50g, 85% 收率)。

[0121] 合成实施例SE3: 苯酚-6

[0122] 2-(2H-1,2,3-苯并三唑-2-基)-6-(间甲苯氧基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基) 苯酚

[0123]

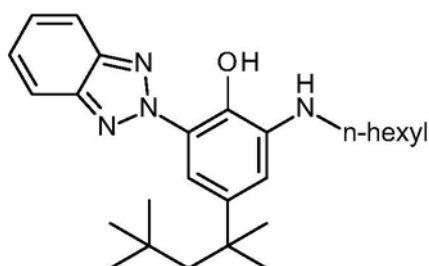


[0124] 将合成实施例SE1中制备的醚1 (4.16g, 10mmol)、磷酸钾 (4.25g, 20mmol)、乙酸钯 (II) (45mg, 2mol%) 以及RockPhos配体 (93mg, 2mol%) 置于两个火焰干燥的40打兰小瓶中, 每个小瓶配备有搅拌棒和活化的 $4\text{\AA}$ 分子筛。每个小瓶配有隔垫帽, 并且被抽空然后用 N_2 (3x) 再充气。将甲苯 (10mL) 加入到每个小瓶中, 然后加入间甲酚 (1.3mL, 12mmol)。将小瓶置于ChemGlass反应块上并加热至 100°C 持续16小时。此后, 将反应混合物组合, 在硅藻土上过滤并浓缩。通过快速柱层析纯化粗制残余物, 得到米色固体 (7.07g, 80% 收率)。在部分B (通用反应方案I) 后, 通过快速柱层析纯化之后, 游离苯酚被分离为米色固体 (6.50g, 98% 收率)。

[0125] 合成实施例SE4: 苯酚-5

[0126] 2-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-6-(己基氨基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基) 苯酚

[0127]

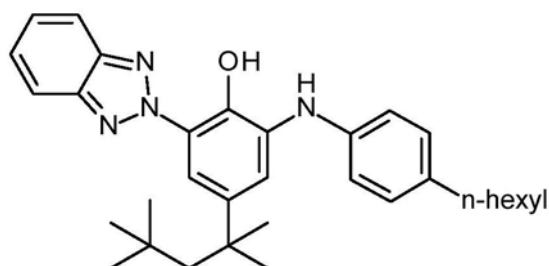


[0128] 将合成实施例SE1中制备的醚1 (1.66g, 4mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (73.3g, 0.08mmol)、XPhos配体 (95.3mg, 0.2mmol)、叔丁醇钠 (538mg, 5.6mmol) 以及1-己胺 (0.74mL, 5.6mmol) 置于配备有搅拌棒的三个火焰干燥的小瓶中。小瓶配有隔垫盖, 并且被抽空然后用N₂再充气。加入二恶烷 (20mL) 并将反应加热至130℃持续16小时。此后, 将混合物冷却至室温, 组合, 用EtOAc稀释并在硅藻土上过滤。将残余物通过AFC纯化。分离出米色固体 (3.88g, 收率74%)。在部分B (通用反应方案I) 之后, 得到游离苯酚, 为黄色固体 (3.32g, 88%收率)。

[0129] 合成实施例SE5: 苯酚-8

[0130] 2-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-6-((4-己基苯基)氨基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚

[0131]

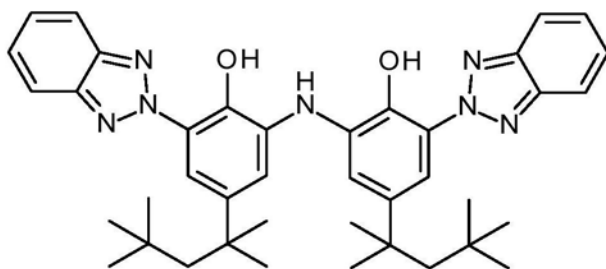


[0132] 将合成实施例SE1中制备的醚1 (1.66g, 4mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (73.3g, 0.08mmol)、XPhos配体 (95.3mg, 0.2mmol)、叔丁醇钠 (538mg, 5.6mmol) 以及4-己胺 (1mL, 5.6mmol) 置于配备有搅拌棒的三个火焰干燥的小瓶中。小瓶配有隔垫盖, 并且被抽空然后用N₂再充气。加入二恶烷 (20mL) 并将反应加热至130℃持续16小时。此后, 将混合物冷却至室温, 组合, 用EtOAc稀释并在硅藻土上过滤。将残余物通过AFC纯化。分离出米色固体 (3.88g, 收率74%)。在部分B (通用反应方案I) 之后, 得到游离苯酚, 为黄色固体 (4.67g, 96%收率)。

[0133] 合成实施例SE6: 苯酚-10

[0134] 6,6'-氮烷二基二(2-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚)

[0135]



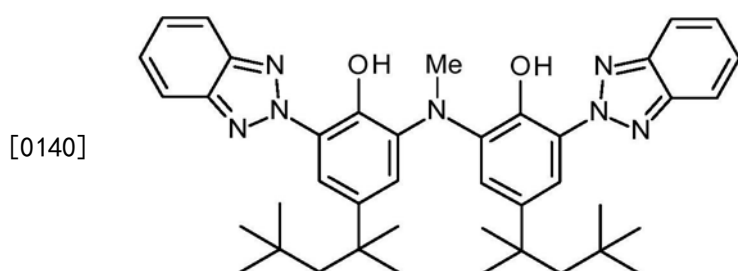
[0136] 部分A. 将 4Å 分子筛、叔丁醇钠 (23.37mmol, 2.25g)、Pd₂(dba)₃ (0.33mmol,

306mg)、XPhos (0.83mmol, 398mg) 以及合成实施例SE1中制备的醚1 (16.69mmol, 6.95g) 添加到配有搅拌棒的烘箱干燥的Schlenk烧瓶中。然后将烧瓶抽空并用N₂ (3x) 吹扫, 并通过插管添加 (0.5M, 100mL) 二恶烷中的氨。密闭Schlenk烧瓶并加热至130℃持续16小时。此后, 将反应混合物用EtOAc稀释、过滤并浓缩。通过快速柱层析纯化粗制油, 得到米色固体。

[0137] 部分B. 将部分A的产物溶于二氯甲烷 (150mL) 中并冷却至-78℃, 同时在N₂下搅动。滴加三溴化硼 (17.10mmol, 1.6mL), 使反应混合物缓慢温热至室温。当反应完成时 (通过TLC分析), 滴加水并将混合物搅动10分钟。将有机层分离并利用DCM (2x) 萃取水层。将组合的有机层用饱和NaHCO₃水溶液和盐水洗涤, 干燥 (Na₂SO₄或MgSO₄), 过滤并浓缩。将残余物从热丙酮中重结晶, 得到黄色结晶固体 (3.38g, 来自醚1的收率为61%)。

[0138] 合成实施例SE7: 苯酚-11

[0139] 6,6'- (甲基氮) 双 (2- (2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基) -4- (2,4,4-三甲基戊-2-基) 苯酚)

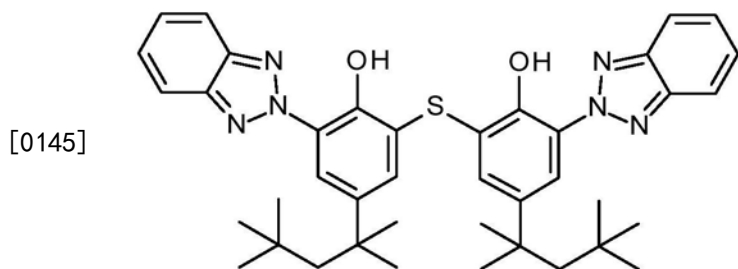


[0141] 部分A. 将来自合成实施例SE6部分A的反应产物 (12.79mmol, 8.8g) 溶于二甲基甲酰胺 (120mL) 中, 并在室温下, 在N₂流下, 向其中添加氢化钠 (14.07mmol, 0.56g)。将混合物搅动10分钟, 然后添加碘甲烷 (14.07mmol, 0.88mL) 并继续搅动2小时。反应用饱和氯化铵水溶液猝灭, 并用EtOAc (3X) 萃取。将组合的有机层依次用水和盐水洗涤, 用Na₂SO₄干燥, 过滤并浓缩。不进行进一步纯化。

[0142] 部分B. 将部分B的产物溶于二氯甲烷 (150mL) 中并冷却至-78℃, 同时在N₂下搅动。滴加三溴化硼 (17.10mmol, 1.6mL), 使反应混合物缓慢温热至室温。当反应完成时 (通过TLC分析), 滴加水并将混合物搅动10分钟。将有机层分离并利用DCM (2x) 萃取水层。将组合的有机层用饱和NaHCO₃水溶液和盐水洗涤, 干燥 (Na₂SO₄或MgSO₄), 过滤并浓缩。将残余物从热丙酮中重结晶, 得到黄色结晶固体 (6.74g, 来自醚1的收率为60%)。

[0143] 合成实施例SE8: 苯酚-12

[0144] 6,6'-硫代双 (2- (2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基) -4- (2,4,4-三甲基戊-2-基) 苯酚)

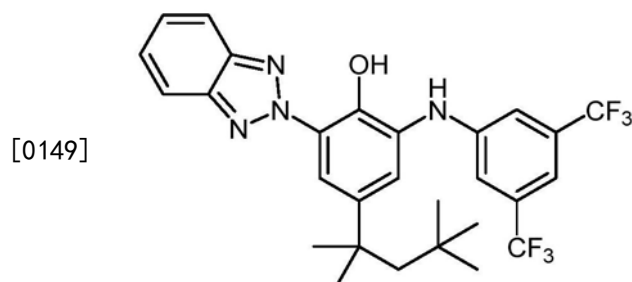


[0146] 向配备有搅动棒的经火焰干燥的小瓶中添加3-溴-2-甲氧基-5- (2,4,4-三甲基戊-2-基) 苯基) -2H-1,2,3-苯并三唑 (0.416g, 1mmol), 硫代乙酸钾 (0.057g, 0.5mmol), 三

(二亚苄基丙酮) (0) (0.023g, 0.025mmol), 1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(0.028g, 0.05mmol)以及磷酸钾(0.127g, 0.6mmol)。然后将小瓶抽空并用N₂(3x)冲洗,加入甲苯(0.5mL)和丙酮(0.25mL)。将反应混合物在130摄氏度下搅动72小时。在此之后,将混合物冷却,过滤,并通过闪式柱色谱纯化,得到5,为白色固体(0.240g, 68%收率)。按照实施例10部分B的过程,获得产物,为白色固体(0.230g, 99%收率)。

[0147] 合成实施例SE9:苯酚14

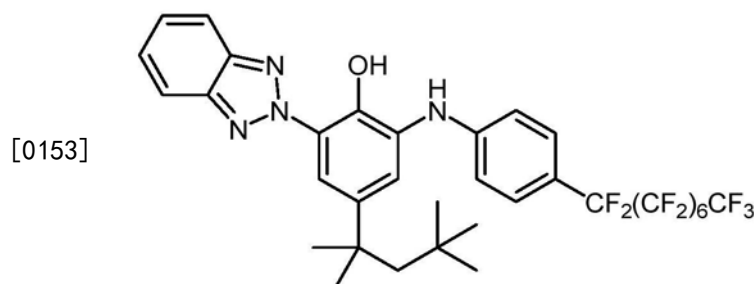
[0148] 2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-((3,5-双(三氟甲基)苯基)氨基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚



[0150] 在250mL的配备有搅动棒的购自舒伦克公司(Schlenk)的烧瓶中放置有来自SE1的醚-1, (20.0g, 48.03mmol), 三(二亚苄基丙酮) (0), (1.04克, 1.14mmol), XPhos配体(1.35g, 2.75mmol), 叔丁醇钠(7.63g, 79.4mmol), 以及3,5-双(三氟甲基)苯胺(8mL, 51.36mmol)。将购自舒伦克公司(Schlenk)的烧瓶抽空并用N₂回填。添加二恶烷(200mL)并将反应物加热至130℃持续16小时。在此之后,将混合物冷却至室温,用EtOAc稀释,经硅藻土过滤并浓缩。将残余物通过AFC纯化。分离出棕色固体(26.8g, 收率98%)。在部分B(通用反应方案I)之后,得到游离苯酚,为黄色固体(21.3g, 82%收率)。

[0151] 合成实施例SE10:苯酚15

[0152] (2H-三唑-2-基)-6-((4-(全氟辛基)苯基)氨基)-4-(2,4,4-三甲基戊烷-2-基)苯酚

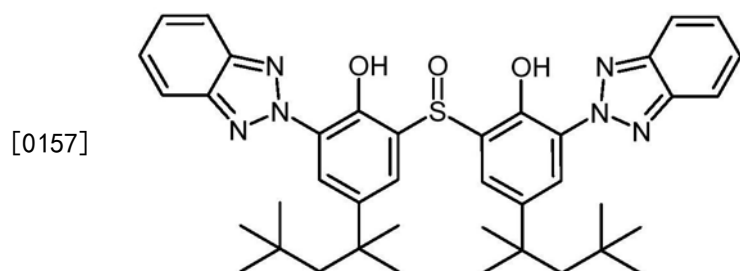


[0154] 两个火焰干燥的40打兰小瓶中的每一者配备有搅动棒,其中放置有来自SE8的苯胺副产物(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-甲氧基-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯胺),部分A(1.162g, 3.30mmol) 1-溴-4-(十七氟辛基)苯(2.0g, 3.30mmol), 三(二亚苄基丙酮) (0) (60.4mg, 0.066mmol), XPhos配体(80mg, 0.163mmol), 以及叔丁醇钠(444mg, 4.62mmol)。每个小瓶配有隔垫帽,抽空并用N₂回填。向每个小瓶中添加二恶烷(20mL),将小瓶置于购自ChemGlass公司(ChemGlass)的反应块上并加热至130℃,持续16小时。在此之后,将混合物冷却至室温,用EtOAc稀释,进行组合,经硅藻土过滤并浓缩。将残余物通过AFC纯化。分离出棕色固体(4.41g, 收率79%)。在部分B(通用反应方案I)之后,得到游离苯酚,

为黄色固体 (3.41g, 79% 收率)。

[0155] 合成实施例SE11: 苯酚16

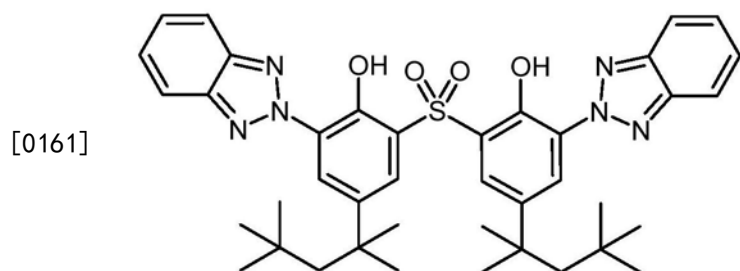
[0156] 6,6'-硫代双(2-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚)



[0158] 将来自SE8的6,6'-硫代双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚)使用文献提供的过程(《有机化学通讯》,1999,1,189 (Org Lett, 1999, 1, 189))进行氧化。将6,6'-硫代双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚)与三氟甲磺酸铈(0.74mmol, 364mg)和过氧化氢×脲加合物(8.5mmol, 820mg)一起溶于乙醇(5mL)中。在80℃下搅动反应物。过夜,过滤白色沉淀,并且用水和乙醇洗涤。亚砷的2:1混合物:砷被分离(4.18g, 收率81%)。

[0159] 合成实施例SE12: 苯酚17

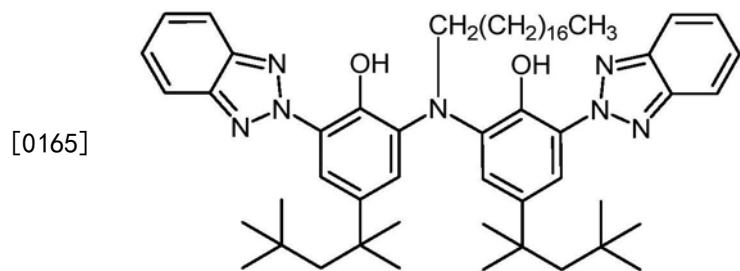
[0160] 6,6'-磺酰基双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚)



[0162] 通过与实施例24类似的方式合成6,6'-磺酰基双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚)。将来自SE10的芳基硫化物(4.5g, 6.6mmol)溶于配备有搅动棒的烧瓶中的二氯甲烷(33mL)中。添加50重量%的间氯过氧苯甲酸(7.40mmol, 5.05g),并通过TLC搅动反应物直至完成。然后用饱和NaHCO₃水溶液淬灭反应,分离有机层,进行干燥(Na₂SO₄),过滤并浓缩。通过用EtOAc洗涤并过滤来纯化。获得白色固体(2.9g, 收率62%)。

[0163] 合成实施例SE13: 苯酚18

[0164] 6,6'-(十八烷基氮烷二基)双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚)



[0166] 部分A. 将来自SE8的部分A的反应产物(4.0g, 5.81mmol)溶于二甲基甲酰胺(60mL)

中,并在室温下,在N₂流下,向其中添加氢化钠(6.40mmol,256mg)。将混合物搅动10分钟,然后添加1-碘十八烷(6.40mmol,2.43g)并继续搅动2小时。反应用饱和氯化铵水溶液猝灭,并用EtOAc (3X) 萃取。将组合的有机层依次用水和盐水洗涤,用Na₂SO₄干燥,过滤并浓缩。不进行进一步纯化。

[0167] 部分B.将部分B的产物溶于二氯甲烷(40mL)中并冷却至-78℃,同时在N₂下搅动。滴加三溴化硼(12.20mmol,1.2mL),使反应混合物缓慢温热至室温。当反应完成时(通过TLC分析),滴加水并将混合物搅动10分钟。将有机层分离并将水层用DCM (2x) 萃取。将组合的有机层用饱和NaHCO₃水溶液和盐水洗涤,干燥(Na₂SO₄或MgSO₄),过滤并浓缩,得到粘稠油状物(5.16g,97%收率)。

[0168] 苯酚盐的一般合成

[0169] 使用上述苯酚用下文所述途径中的一者制备苯酚盐。通过所制备的盐的金属阳离子列表,在下表1中汇总了所形成的苯酚盐。

[0170] 综合过程

[0171] 醇盐途径

[0172] 将酚类原料在配备有磁力搅动棒、冷凝器和加料漏斗的双颈RBF中以10-40%加入到THF中。搅动溶液并加热回流,直到所有酚类原料在氮气下溶解。在氮气下将化学计量的金属醇盐原液从加料漏斗滴加到RBF中。将溶液回流1至36小时。使溶液在降低的压力下经过汽提,并使回收的粉末在真空下干燥。

[0173] 氢化物途径

[0174] 将无水甲醇添加至配备有磁力搅动棒、回流冷凝器、氮气入口和塞口的干燥的三颈RBF中。将金属氢化物添加到RBF中并在氮气下回流30分钟。使用的氢化物的量相对于所使用的苯酚以1%至5%化学计量过量添加,并且所使用的苯酚的量通常为介于10%至50%的固体。30分钟后,使反应物冷却至室温,并通过将第三口开启并用刮勺分批加入苯酚,在反应中加入化学计量的苯酚。将反应混合物重新塞合并并在氮气下搅动24小时,此时将反应混合物真空过滤并在真空下干燥。我们还制备了阳离子理想配比不足的理想配比不足的化合物,以及阳离子理想配比过剩的超理想配比的量。

[0175] 金属途径

[0176] 将处于零氧化态的金属在一个烧瓶中与醇一起搅动,而将苯酚在另外的烧瓶中在合适的有机溶剂中搅动。任选地,金属可以被活化剂例如氨活化。典型的溶剂是甲苯。一旦金属被酒精完全溶化,溶液便被合并到一个烧瓶中。将得到的沉淀真空过滤,用甲醇洗涤,真空干燥。

[0177] 另选途径

[0178] 可以设想其他另选途径来制成这些复合物。这些途径可以包括使酚类与有机金属诸如丁基锂反应。

[0179] 材料

[0180] 以下是用于制备苯酚盐的可商购获得的材料和试剂的表格

[0181]

材料	来源	提供的形式
CaH ₂	MP Biomedicals	粉末
Mg(OCH ₃) ₂	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)	粉末
Ca(OCH ₃) ₂	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)	粉末
Li(OCH ₃)	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)	2.2 M 甲醇
Na(OCH ₂ CH ₃)	阿法埃莎 (Alfa-Aesar)	21% w/v 乙醇
K(OCH ₃)	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)	25% 甲醇
原钛酸四乙酯	梯希爱美国公司 (TCI America)	液体
Co(II) (OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂	阿法埃莎 (Alfa-Aesar)	5% w/v 甲氧基乙醇
钙金属、颗粒剂	阿法埃莎 (Alfa-Aesar)	颗粒剂
乙二醇甲醚	阿法埃莎 (Alfa-Aesar)	液体

[0182] 表1: 苯酚盐

[0183]

苯酚	商品名	来源	苯酚盐 (金属阳离
----	-----	----	-----------

[0184]

			子)
苯酚-1	TINUVIN P	巴斯夫 (BASF)	Na, Ti, K,
苯酚-2	----	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)	Na
苯酚-3	TINUVIN 327	巴斯夫 (BASF)	Na
苯酚-4	----	合成实施例 SE2	Na
苯酚-5	----	合成实施例 SE4	Na
苯酚-6	----	合成实施例 SE3	Na
苯酚-7	TINUVIN 234	巴斯夫 (BASF)	Na, K
苯酚-8	----	合成实施例 SE5	Na
苯酚-9	TINUVIN 360	巴斯夫 (BASF)	Na, Li, Ca, Mg, Co
苯酚-10	----	合成实施例 SE6	Na, Ca
苯酚-11	----	合成实施例 SE7	Ca
苯酚-12		合成实施例 SE8	Na, Ca
苯酚-13	CGL-139	CIBA	Na
苯酚-14		合成实施例 SE9	Na
苯酚-15		合成实施例 SE10	Na
苯酚-16		合成实施例 SE11	Na, Ca
苯酚-17		合成实施例 SE12	Na, Ca
苯酚-18		合成实施例 SE13	Ca

[0185] 驻极体料片和驻极体膜的制备

[0186] 通过将聚合物树脂或聚合物树脂与酚盐和/或其他添加剂混合来制备一系列驻极体制品、平膜和非织造料片。

[0187] 表2:用于树脂混合的材料

[0188]

材料名称	商品名	来源	描述
添加剂			
辅助添加剂-1 (CA-1)	聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基 丁基)胺]-1,3,5-三嗪-	巴斯夫 (BASF)	光稳定剂

[0189]

	2,4-二基] [(2,2,6,6-四甲基-4-哌		
辅助添加剂-2 (CA-2)	N,N"-1,2-乙烷双-1,3-丙二胺与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺反应产物的聚合物	3V-Sigma 公司 (3V-Sigma)	光稳定剂
聚合物树脂			
PP1	MF-650X	利安德巴塞尔 (LyondellBasell)	聚丙烯
PP2	MF-650W	利安德巴塞尔 (LyondellBasell)	聚丙烯
PP3	达到 1550 MFI	埃克森美孚公司 (ExxonMobil)	聚丙烯
PP4	TOTAL3860X	道达尔石化公司 (Total Petrochemicals)	聚丙烯
PP5	TOTAL3576X	道达尔石化公司 (Total Petrochemicals)	聚丙烯
PMP1	TPX DX820	三井化学株式会社 (Mitsui Chemicals)	聚甲基戊烯共聚物
PE1	HDPE	西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich)	高密度聚乙烯

[0190] 实施例1至52和比较例CE1至CE21:驻极体料片

[0191] 制备、充电和测试一系列非织造料片。制备的料片汇总于表3。在表3中,苯酚盐由苯酚和金属阳离子描述,例如苯酚-1的钠盐在表中被描述为:苯酚1-Na。还利用单独的树脂或树脂与酚添加剂或其他添加剂而不用酚盐制备比较料片。比较料片由描述符CE描述。

[0192] 非织造样品制备

[0193] 步骤A:制备微纤维非织造料片

[0194] 工艺A:

[0195] 对于每个实施例,选择上述充电添加剂之一,根据Van A.Wente所著的“Superfine Thermoplastic Fibers”(超细热塑性纤维,工业工程化学,第48卷第1342-1346页)中所述的方式,将充电添加剂与表1中所示浓度的四种等级聚丙烯之一进行干混,然后挤出共混物。挤出温度的范围为约250℃至300℃,挤出机为BRABENDER锥形双螺杆挤出机(可从布拉本德仪器公司(Brabender Instruments, Inc.) 商购获得),以约2.5kg/小时-3kg/小时(5-71b/小时)的速率运行。模具宽25.4cm(10英寸),每厘米具有10个模孔(每英寸具有25个模孔)。形成的熔喷料片具有约50g/m²-60g/m²的基重、约6.5微米-9.5微米的有效纤维直径以及约0.75毫米-2毫米的厚度。

[0196] 工艺B:

[0197] 通过美国专利公开No. 2008/0038976所述的工艺,用具有多种熔融添加剂的不同

PP树脂制成单组分单层非织造料片。挤出头具有0.35mm直径的孔,并且L/D(长度比直径)比率为4:1,所述孔被构造成具有大约900个孔/米的线性密度的图案。孔被间隔开,形成相邻的等腰三角形,基部与14mm的收集器带的行进方向成90度对齐,高度为9.5mm,孔位于顶点。存在13行孔。熔融PP聚合物的流速为约每分钟每孔1.99克,挤出温度为约210℃至260℃。

[0198] 以0.8米/秒的近似面速度和比周围环境稍低的温度,从高度为41cm的骤冷箱供应两股相对的骤冷空气流。采用类似于美国专利6,607,624和6,916,752中所示的活动壁缩束装置,使用的气刀间隙为0.51mm,空气以117kPa的压力供应给气刀,缩束装置顶部间隙宽度为7.1mm,缩束装置底部间隙宽度为7.1mm,缩束室长度为15cm。从挤出头到缩束装置的距离为约61cm,从缩束装置的底部到收集带的距离为约66cm。熔纺长丝流以约53cm的宽度沉积到收集带上,并且在约650Pa的收集带下建立真空。收集带为新罕布什尔州罗切斯特的奥尔巴尼国际公司(Albany International Corp.,Rochester,NH)的9SS TC型,并以一定速度(“形成速度”)移动。

[0199] 然后,将所收集的熔纺非织造原丝的质量(料片)经过受控加热粘结装置下方,以使一些原丝自生地粘结在一起。通过出口狭槽为7.6cm×71cm的粘结装置供应空气。当所收集到的料片经过粘结装置的下方时,空气出口距料片约2.5cm。经过狭槽的空气的温度和速度由加热装置控制。在受热空气进入粘结装置壳体的进入点处测量温度。在料片经过粘结装置的下方之后,强迫环境温度空气穿过料片,以将料片冷却至大约环境温度。

[0200] 所得的非织造料片是利用标准工艺和设备以足够的完整性进行粘结以便自支承并且可处理,诸如卷到存储卷筒上,或者经受各种操作诸如组装成过滤装置。以通过改变收集带的速度生成的一定基重收集料片。可制备若干不同的料片,如表3所述。

[0201] 表3

[0202]

实施例	树脂	苯酚盐 (wt %)	辅助添 加剂 (wt %)	EFD (微米)	基重 (g/m ²)	密实度 (%)	制备工 艺
CE1	PP1			8.1	54	5.7	A
CE2	PP1	苯酚 8 (0.20)		8.1	57	6.4	A
CE3	PP1	苯酚 10 (0.20)		8.1	58	6.1	A
CE4	PP1	苯酚 11 (0.20)		8.1	57	7.1	A
CE5	PP1			7.7	54	5.0	A
CE6	PP1			7.9	55	6.4	A
CE7	PP1		CA-2 (0.80)	7.2	55	6.9	A
CE8	PP1	苯酚 7 (0.25)		7.3	56	6.6	A
CE9	PP1	苯酚 9 (0.25)		7.9	55	6.4	A
CE10	PP2			7.9	57	5.3	A
CE11	PP2	苯酚 7 (0.25)		7.8	57	6.5	A
CE12	PP2			7.2	55	6.6	A
CE13	PP3			8.9	58	6.6	A
CE14	PP3		CA-1 (1.0)	7.9	62	6.2	A
CE15	PP4			8.1	57	5.6	A
CE16	PMP1			9.3	57	8.9	A
CE17	PP4			17.9	66	12.4	B
CE18	PP1	苯酚 12 (0.15)		7.9	55	6.4	A
CE19	PP1	苯酚 16 (0.15)		7.8	56	6.7	A
CE20	PP1	苯酚 17 (0.15)		8.0	57	6.7	A
CE21	PP5			17	65	11.3	B
1	PP1	苯酚 1 - Na (0.20)		8.4	58	5.8	A

[0203]

2	PP1	苯酚 2 - Na (0.20)		7.9	56	6.4	A
3	PP1	苯酚 3 - Na (0.20)		8.5	58	5.5	A
4	PP1	苯酚 4 - Na (0.20)		7.8	58	5.4	A
5	PP1	苯酚 5 - Na (0.20)		8.3	58	6.0	A
6	PP1	苯酚 6 - Na (0.10)		8.1	56	6.5	A
7	PP1	苯酚 8 - Na (0.20)		8.9	58	6.6	A
8	PP1	苯酚 9 - Mg (0.20)		8.1	59	5.9	A
9	PP1	苯酚 9 - Co (0.20)		8.4	60	6.1	A
10	PP1	苯酚 9 - Mg (0.60)		8.8	59	6.7	A
11	PP1	苯酚 10 - Na (0.20)		8.1	58	5.8	A
12	PP1	苯酚 10 - Ca (0.20)		8.2	57	5.8	A
13	PP1	苯酚 11 - Ca (0.20)		7.5	59	6.3	A
14	PP1	苯酚 11 - Ca (0.50)		8.6	58	6.6	A
15	PP1	苯酚 1 - Ti (0.25)		8.0	56	5.6	A
16	PP1	苯酚 9 - Ca (0.20)		8.5	56	6.2	A
17	PP1	苯酚 9 - Ca (0.20)		8.1	54	6.0	A
18	PP1	苯酚 9 - Ca (0.40)		7.9	56	5.9	A
19	PP1	苯酚 7 - Na (0.25)		7.8	55	6.0	A
20	PP1	苯酚 7 - Na (0.25)	CA-2 (0.80)	7.9	56	6.6	A
21	PP1	苯酚 9 - Na (0.25)	CA-2 (0.80)	8.3	56	5.9	A
22	PP1	苯酚 9 - Ca (0.25)	CA-2 (0.80)	8.1	57	6.2	A
23	PP1	苯酚 9 - Ca (0.25)		7.9	55	6.4	A

[0204]

24	PP1	苯酚 9 - Na (0.25)		7.9	55	5.3	A
25	PP1	苯酚 9 - K (0.25)		8.4	55	6.5	A
26	PP2	苯酚 1 - K (0.25)		8.6	60	5.8	A
27	PP2	苯酚 1 - K (0.75)		8.1	57	6.1	A
28	PP2	苯酚 7 - K (0.25)		8.6	58	6.2	A
29	PP2	苯酚 7 - K (0.75)		8.6	56	5.8	A
30	PP2	苯酚 9 - Ca (0.75)		9.1	56	5.9	A
31	PP2	苯酚 9 - Na (0.05)		7.6	54	6.5	A
32	PP2	苯酚 9 - Na (0.10)		8.5	55	5.6	A
33	PP2	苯酚 9 - Li (0.10)		8.4	55	6.5	A
34	PP2	苯酚 9 - Ca (2.0)		7.5	54	6.0	A
35	PP3	苯酚 9 - Ca (0.20)		7.7	63	6.3	A
36	PP3	苯酚 9 - Ca (0.20)		7.8	63	6.4	A
37	PP3	苯酚 9 - Ca (0.20)	CA-1 (1.0)	8.0	63	6.0	A
38	PP4	苯酚 9 - Ca (0.01)		8.1	59	5.8	A
39	PP4	苯酚 9 - Ca (0.05)		8.4	57	6.0	A
40	PMP1	苯酚 9 - Ca (0.1)		10.4	55	7.3	A
41	PP4	苯酚 9 - Ca (0.10)		16.5	67	11.9	B
42	PP1	苯酚 9 - Ca (0.15)		7.7	55	7.2	A
43	PP1	苯酚 12 - Na(0.15)		7.8	56	5.5	A
44	PP1	苯酚 12 - Na(0.15)		7.9	58	6.6	A
45	PP1	苯酚 13 -Na		8.2	56	6.7	A

[0205]			(0.15)					
	46	PP1	苯酚 14 -Na (0.15)		8.2	55	7.0	A
	47	PP1	苯酚 15 -Na (0.15)		8.3	54	6.9	A
	48	PP1	苯酚 16 - Na(0.15)		8.3	56	6.9	A
	49	PP1	苯酚 17 - Na(0.15)		8.2	56	7.1	A
	50	PP1	苯酚 17 - Ca(0.15)		8.0	55	6.6	A
	51	PP1	苯酚 18		7.9	56	6.4	A
	52	PP4	苯酚 9 - Ca (0.10)	CA-1 (0.5%)	17	65	11.3	B

[0206] 步骤B-制备驻极体：

[0207] 步骤A中制备的每个熔喷料片或上述步骤B中制备的每个纺粘料片均通过三种驻极体充电方法中的一者进行充电：电晕充电、电晕预处理和水充电，或水充电。表4汇总了对每种样品进行充电的具体方法。

[0208] 充电方法1-电晕充电：

[0209] 通过直流电晕放电对如上所制备的选定熔喷料片或膜进行充电。通过在接地表面上以约3厘米/秒的速率将料片传送通过电晕刷形源下方而完成电晕充电，其中电晕刷形源在每厘米的放电源长度上具有约0.01毫安的电晕电流。该电晕源在运载料片的接地表面上方约3.5厘米。该电晕源由正直流电压驱动。

[0210] 充电方法2-电晕预处理和水充电：

[0211] 通过在充电方法1中描述的直流电晕放电对在上述步骤A中制备的选定熔喷料片进行预处理，然后通过充电方法3中描述的水充电使料片带电。

[0212] 充电方法3：水充电：

[0213] 从喷嘴不断产生电导率小于 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 的高纯水的细小喷雾，工作压力为896千帕(130psig)，流速为约1.4升/分钟。多孔传送带以约10厘米/秒的速度将步骤A中制备的选定熔喷料片传送穿过水喷雾，与此同时真空驱使水从下方穿过料片。将每个熔喷料片两次运送穿过水充电器(依次地每侧穿过一次)，然后使其彻底干燥过夜后再进行过滤器测试。

[0214] 同样，对于每个比较例，熔喷料片由与对应实施例料片的聚丙烯等级相同的聚丙烯制备，但是未添加电荷添加剂。表3汇总了每个实施例的具体料片特性。

[0215] 过滤性能测试方法、非织造熔喷微纤维料片

[0216] 测试样品的DOP气溶胶渗透百分率(%Pen)和压降(ΔP)，并从这两个值计算出品质因数(QF)。使用自动过滤器测试仪AFT型号8127(Automated Filter Tester AFT Model 8127)(购自明尼苏达州圣保罗的TSI公司(TSI, Inc., St. Paul, MN))评估非织造微纤维料片的过滤性能(%Pen和QF)，该自动过滤器测试仪使用邻苯二酸二辛酯(DOP)作为测试气溶

胶,使用MKS压力传感器测量整个过滤器的压降(ΔP (mm H₂O))。DOP气溶胶是标称的单分散性0.33微米质量中值(MMD)直径,具有上游浓度50–200mg/m³和目标浓度100mg/m³。对于由工艺A制造的料片以42.5升/分钟(面速度为6.9cm/s)的校准流速迫使气溶胶通过过滤介质样品,或者对于由工艺B制造的料片以85升/分钟(面速度为13.8cm/s)的校准流速迫使气溶胶通过过滤介质样品。进行这些测试时关闭气溶胶离子发生器。总测试时间为23秒(上升时间为15秒,试样时间为4秒,吹扫时间为4秒)。使用校准的光度计通过在过滤介质上游和下游进行光散射来测量DOP气溶胶浓度。将DOP的%Pen定义为:%Pen=100×(DOP下游浓度/DOP上游浓度)。对于每种材料,在熔喷料片上的不同位置进行6次单独的测量,并将测量结果进行平均。

[0217] 使用%Pen和 ΔP 通过下列公式计算QF:

[0218] $QF = -\ln(\%Pen/100) / \Delta P$,

[0219] 其中ln代表自然对数。较高的QF值表明过滤性能较好,QF值下降则表明过滤性能降低。对于由工艺B形成的料片,该料片被测试为双层层合物。

[0220] 表4

[0221]

实施例	充电方法	渗透率 (%)	压降 (mm H ₂ O)	QF=QF (1/mm H ₂ O)
CE1	1	22.47	2.17	0.69
CE2	1	21.10	2.13	0.73
CE3	1	22.50	2.08	0.72
CE4	1	18.33	2.58	0.66
CE1	2	12.30	2.25	0.93
CE2	2	12.23	2.23	0.94
CE3	2	7.45	2.22	1.18
CE4	2	11.35	2.65	0.82
1	1	18.70	2.47	0.68
2	1	17.35	2.22	0.79
3	1	21.60	1.70	0.90
4	1	18.15	2.15	0.79
5	1	19.60	1.87	0.87
6	1	17.04	2.10	0.85
7	1	20.28	1.87	0.85
8	1	18.98	1.83	0.88
9	1	21.62	1.75	0.88
10	1	18.93	1.93	0.86
11	1	19.73	1.77	0.92
12	1	19.83	1.63	0.99
13	1	17.93	2.10	0.82
14	1	18.50	1.88	0.90
1	2	6.34	2.03	1.36
2	2	3.34	2.25	1.51
3	2	4.57	1.65	1.87
4	2	5.89	2.27	1.25
5	2	3.58	1.93	1.73
6	2	6.90	1.90	1.41
7	2	4.03	2.05	1.57
8	2	5.49	1.78	1.63
9	2	4.97	2.02	1.49
10	2	4.53	2.10	1.47
11	2	3.60	1.77	1.88
12	2	4.24	1.83	1.73
13	2	4.34	2.02	1.55
14	2	5.70	1.87	1.53
CE5	1	17.18	2.72	0.65
15	1	15.70	1.78	1.05
16	1	9.00	2.40	1.01
17	1	9.39	2.38	1.00
18	1	8.42	2.28	1.09
CE6	1	33.45	2.28	0.77
CE7	1	14.50	2.70	0.72
CE8	1	23.20	2.50	0.58
CE9	1	10.21	3.23	0.71

[0222]

CE6	2	8.15	2.33	1.08
CE7	2	3.64	2.57	1.29
CE8	2	7.88	2.43	1.05
CE9	2	8.35	2.57	0.97
CE7	3	0.47	2.65	2.03
19	1	10.80	2.30	0.96
20	1	11.40	2.30	0.97
21	1	9.50	2.20	1.06
22	1	10.90	2.10	1.07
23	1	8.37	2.45	1.02
24	1	8.87	2.10	1.16
25	1	10.61	2.55	0.89
19	2	2.90	2.20	1.61
20	2	3.32	2.23	1.53
21	2	2.36	2.05	1.83
22	2	3.71	1.93	1.71
23	2	3.93	2.58	1.36
24	2	1.45	2.05	2.08
25	2	2.89	2.72	1.31
20	3	0.28	2.58	2.29
21	3	0.31	2.23	2.61
22	3	0.58	2.13	2.43
CE10	1	25.30	2.40	0.58
CE11	1	18.80	2.35	0.71
26	1	18.10	1.98	0.86
27	1	15.90	1.97	0.94
28	1	16.75	1.90	0.94
29	1	15.73	1.60	1.18
30	1	14.57	1.63	1.18
CE12	1	19.98	2.70	0.60
CE12	2	4.97	2.46	1.23
31	1	19.86	2.52	0.65
32	1	17.54	1.90	0.92
33	1	16.04	1.94	0.94
34	1	18.56	2.22	0.76
31	2	3.16	2.84	1.22
32	2	6.19	1.72	1.62
33	2	5.62	1.88	1.53
34	2	3.99	2.12	1.52
CE13	1	26.20	2.04	0.66
CE14	1	13.66	3.06	0.65
CE13	3	46.58	1.83	0.42
CE14	3	0.29	2.85	2.07
35	1	13.94	2.54	0.78
36	1	15.44	2.42	0.78
37	1	12.42	2.48	0.84
35	3	16.13	2.25	0.82

[0223]

36	3	30.50	2.15	0.55
37	3	0.51	2.22	2.40
CE15	1	22.88	2.26	0.66
CE15	2	3.61	2.10	1.58
38	1	18.74	2.34	0.72
39	1	13.06	2.04	1.00
38	2	2.02	2.24	1.75
39	2	3.24	1.96	1.75
CE16	1	21.18	2.04	0.76
40	1	17.02	1.44	1.23
CE17 ^a	1	60.65	1.47	0.34
CE17 ^a	2	68.70	1.62	0.24
41 ^a	1	55.88	1.52	0.38
41 ^a	2	46.73	1.57	0.49
42	1	15.23	2.6	0.73
42	2	8.47	2.5	0.98
CE18	1	10.67	2.8	0.80
CE18	2	19.07	2.5	0.68
43	1	17.48	2.0	0.90
43	2	9.46	1.9	1.25
44	1	13.13	2.4	0.85
44	2	11.30	2.3	0.96
45	1	15.20	2.1	0.90
45	2	19.00	2.0	0.85
46	1	13.07	2.1	0.96
46	2	20.02	2.1	0.77
47	1	17.25	2.47	0.72
47	2	16.67	2.22	0.81
CE19	1	10.71	2.7	0.84
CE19	2	18.70	2.6	0.66
48	1	20.87	2.0	0.82
48	2	13.68	2.1	0.97
CE20	1	12.53	2.7	0.77
CE20	2	9.68	2.6	0.92
49	1	11.45	2.7	0.80
49	2	8.63	2.4	1.05
50	1	12.98	2.1	0.97
50	2	8.21	2.0	1.28
51	1	12.62	2.4	0.87
51	2	10.73	2.2	1.00
CE21 ^a	1	50.5	1.5	0.45
CE21 ^a	2	55.1	1.7	0.35
52 ^a	1	51.5	1.4	0.48
52 ^a	2	39.2	1.4	0.71

[0224] 按照“测试方法”的规定,^a在851pm下测量

[0225] 实施例53至62和比较例CE22至CE25:充电膜制备

[0226] 步骤A:充电膜的制备:

[0227] 对于膜的实施例,选择0.2克上述添加剂中的一种,并在5区,30mm双螺杆挤出机中与130克聚丙烯复合1分钟。复合后,将材料从4英寸滴落模具中铸出并涂覆在两个硅树脂衬

垫之间。标称涂层重量为1密耳。挤出温度范围介于185℃至250℃之间。°然后使用充电方法1(见上)对膜进行充电,并使用热激励放电电流(TSC)(见下文)进行测试。

[0228] 步骤B—分析充电膜

[0229] 热刺激放电电流测量,平膜

[0230] 平膜的有效电荷密度通过将由Solomat TSC/RMA 91000型光谱仪测量的绝对放电电流与由康涅狄格州斯坦福市的Thermold Partners公司(TherMold Partners,L.P., Stamford,CT)分销的枢轴电极进行积分来确定。将样品切割并固定在Solomat TSC/RMA中的下部固定电极和上部弹簧加载电极之间。上部电极的面积为0.38cm²(直径约7mm)。在TSC/RMA仪器中,使温度计邻近样品但不触到样品而布置。样品应该是光学致密的,使得样品中无可见孔。由于电极的直径为约7mm,因而将样品切割为直径大于7mm。为了确保与电极的良好电接触,将样品的厚度压缩约10倍。通过一系列冲洗阶段从样品池排空空气和水分,并用氦气回填该样品池至大约1100毫巴。根据需要通过规定的测试方案用液氮冷却样品池。

[0231] 进行电流测量,同时以受控的5℃/min的升温速率将样品加热至高达175℃。在这样的热刺激放电过程中,保存在驻极体中的电荷变成可移动的,并且通过与相反符号的电荷重组在电极处或在块状样品中被中和。这将生成外部电流,该外部电流在以温度为函数进行记录时显示出多个峰。这些峰的形状和位置取决于电荷捕获能量水平和捕获位点的物理位置。通过对电流对温度图进行积分,可计算有效电荷密度,单位是picoCoulombs/mm²(pC/mm²)。使用梯形法则进行积分,其中曲线被分成一系列梯形,各梯形面积等于平均高度乘以宽度。将这些区域相加在一起并除以加热速率,获得以库仑为单位的电荷量。

[0232] 表6

[0233]

实施例	聚合物树脂	添加剂	积分范围	峰值温度 (℃)	积分区 (pC/mm ²)
CE22	PP4	----	90-151	----	0.27
CE23	PE1	----	45-145	59	0.18
CE24	PP4	苯酚 9	90-151	139	0.15
CE25	PP4	苯酚 10	88-137	105	0.70
53	PP4	苯酚 9-Ca	90-152	133	0.91
54	PP4	苯酚 9-K	90-143	120	0.43
55	PP4	苯酚 9-Ti	90-143	139	0.47
56	PP4	苯酚 10-Ca	88-137	121	0.96
57	PE1	苯酚 9-Ca	45-145	112	1.19
58	PP4	苯酚 16	99-148	130	0.47
59	PP4	苯酚 16-Ca	100-145	126	0.57
60	PP4	苯酚 16-Na	100-145	136	0.70
61	PP4	苯酚 11	100-143	134	0.50
62	PP4	苯酚 11-Ca	101-142	129	0.96