



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 696 27 670 T2 2004.04.08

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 845 058 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 696 27 670.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US96/11878

(96) Europäisches Aktenzeichen: 96 926 091.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/007272

(86) PCT-Anmeldetag: 18.07.1996

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 27.02.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 03.06.1998

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 23.04.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 08.04.2004

(51) Int Cl.⁷: D04H 1/42

B01D 39/08, D01F 1/10

(30) Unionspriorität:

514866 14.08.1995 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,
US

(72) Erfinder:

ROUSSEAU, D., Alan, Saint Paul, US; JONES, E.,
Marvin, Saint Paul, US; ANGADJIVAND, A., Seyed,
Saint Paul, US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: VLIESTOFFE MIT VERBESSERTEN ELEKTRTEIGENSCHAFTEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung stellt Faservliese, die bessere Elektreteigenschaften aufweisen können, Elektret-Vliese mit solchen Eigenschaften, Zusammensetzungen für deren Herstellung, Verfahren zum Herstellen dieser Vliese und Zusammensetzungen und Verbindungen, die in diesen Vliesen und Verfahren vorteilhaft sind, bereit. Die Vliese und die Zusammensetzungen schließen Gemische von Elektret erzeugenden Polymeren und die Elektreteigenschaft verbesserten Zusätzen ein, wobei die Vliese durch ein Verfahren aufgeladen werden, das das Auftreffen von Wasserstrahlen oder eines Stroms von Wassertropfen auf das Vlies einschließt. Die Elektret-Vliese sind für Filtermaterialien, z. B. für Atmungsgeräte oder die Luftfiltration in Räumen oder Fahrzeugen, und bei anderen elektrostatischen Aerosol-Filtrationszwecken besonders nützlich.

[0002] Seit vielen Jahren werden Faservliese zum Filtern und für andere Zwecke verwendet. Einige dieser Vliese wurden aus Polypropylen hergestellt, wobei Blasverfahren aus der Schmelze des Typs verwendet wurden, der im am 25. Mai 1954 veröffentlichten Report Nr. 4364 der Naval Research Laboratories unter dem Titel "Manufacture of Super Fine Organic Fibers" von Van A. Wente et al. beschrieben ist. Solche aus der Schmelze geblasene Mikrofaservliese finden weiterhin umfangreiche Verwendung zum Filtern von partikelförmigen Teilchen, z. B. bei Atemschutzmasken und Wasserfiltern, und für andere Zwecke, wie sorbierende Vliese zum Entfernen von Öl aus Wasser, als Schallisolation und als Wärmeisolation.

[0003] Die Aerosol-Filterleistung von Faservliesen kann verbessert werden, wenn die Fasern elektrisch geladen werden, wodurch ein Elektretmaterial erzeugt wird. Für die Herstellung solcher Elektretmaterialien ist eine Anzahl von Verfahren bekannt. Diese Verfahren schließen z. B. das Beschießen von aus der Schmelze geblasenen Fasern beim Verlassen der Öffnungen der Düse, wenn die Fasern erzeugt werden, mit elektrisch geladenen Teilchen, wie Elektronen oder Ionen, das Aufladen der Fasern durch Koronaentladung nach der Faserherstellung oder das Aufladen einer Faser durch Kardieren oder Heften mit Nadeln (Aufladen durch Reibung) ein. Kürzlich wurde ein Verfahren beschrieben, bei dem Wasserstrahlen oder ein Strom von Wassertropfen mit einem ausreichenden Druck auf ein Faservlies auftreffen bzw. auftrifft, so dass eine die Filtration verbessende Ladung des Elektrets bereitgestellt wird.

[0004] Andere Arten von Faservlies, die für Filterzwecke vorteilhaft sind, wurden hergestellt, indem Polyolefinfilme fibrilliert wurden, wodurch ein faserförmiges Material erzeugt wurde. Diese fibrillierten Materialien können z. B. durch Koronaentladung als Film geladen und dann fibrilliert, aufgenommen und zu einem Filter verarbeitet werden.

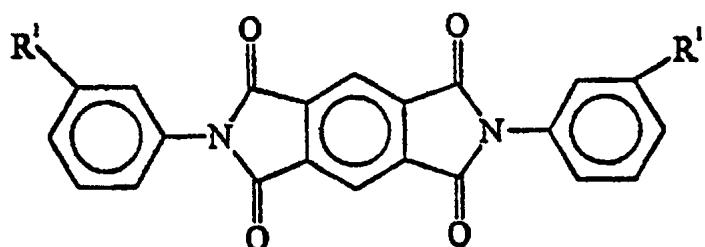
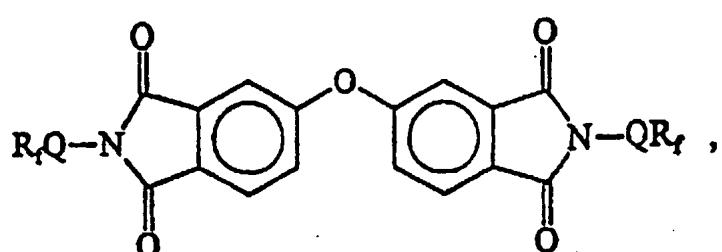
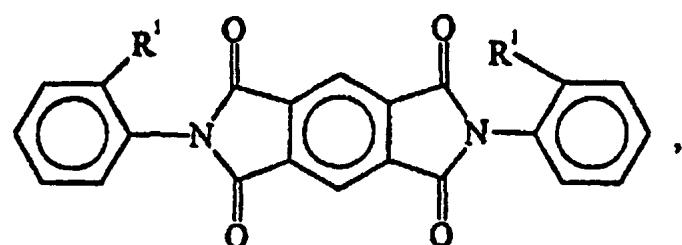
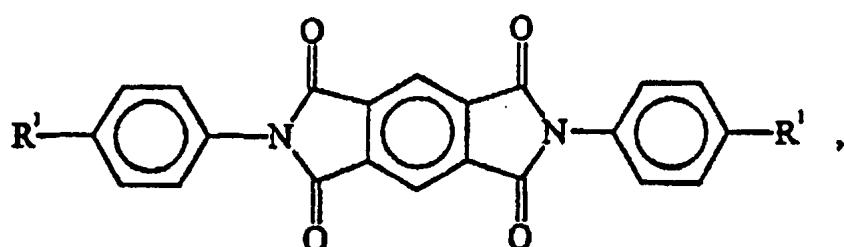
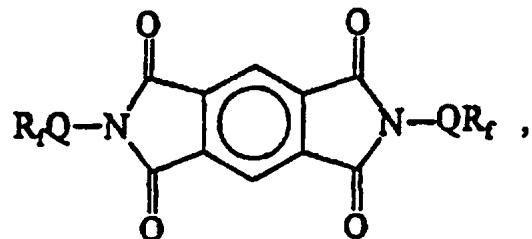
[0005] Bei der Herstellung dieses Filtermaterials verwendete Harze müssen im Allgemeinen im Wesentlichen frei von Materialien sein, die die elektrische Leitfähigkeit erhöhen oder die Fähigkeit der Fasern, eine elektrostatische Ladung aufzunehmen und zu halten, auf andere Weise stören könnten. Bestimmte Polymere vom Polystyrol-Typ haben z. B. bessere Eigenschaften, wenn sie nicht mehr als 1 Gew.-% von Elektronendoron-Verunreinigungen und nicht mehr als 0,5 Gew.-% von Elektronenakzeptor-Verunreinigungen aufweisen.

[0006] Es sind jedoch Zusätze bekannt, die bessere Elektreteigenschaften bieten, wenn sie mit dem Harz gemischt werden. Elektretmaterialien, die hergestellt werden, indem ein 4-Methyl-1-penten-Polymer mit mindestens einer Verbindung compoundiert wird, die aus Verbindungen mit einer Phenolgruppe, Verbindungen höherer aliphatischer Carbonsäuren und Metallsalzen davon, Verbindungen von Esterthiocarboxylaten, eine Phosphorsäuregruppe enthaltenden Verbindungen und eine Estergruppe enthaltenden Verbindungen ausgewählt sind, und aufgeladen werden, indem sie der Einwirkung einer Hochspannung ausgesetzt werden, wurden offenbart. Es wird auch ein Elektretmaterial für einen Staubfilter offenbart, das ein Gemisch eines isolierenden Polymers mit einem Metallsalz einer Fettsäure in einer Menge von nicht weniger als 100 ppm, bezogen auf das Metall, ist, wobei das Aufladen nach einem herkömmlichen Verfahren, wie Reiben oder Koronaladungsbehandlung, erfolgt.

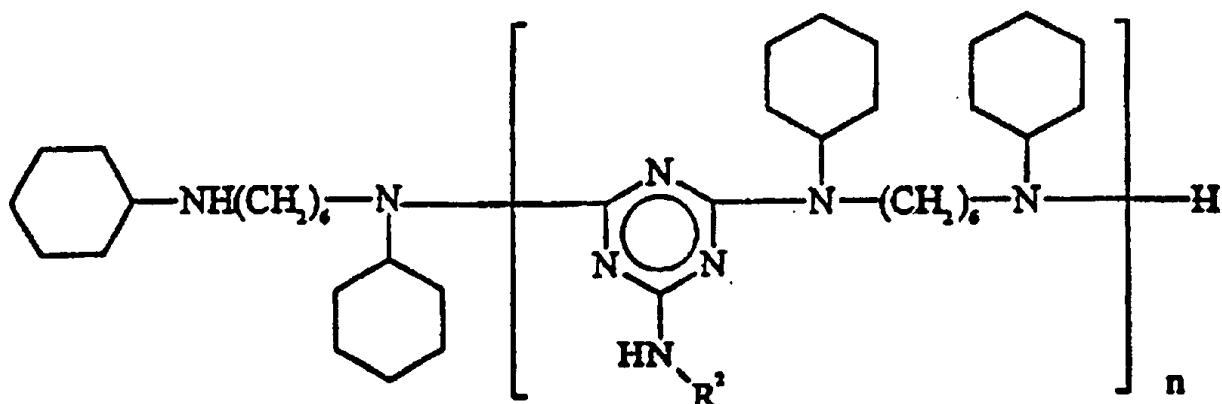
[0007] Es sind auch Elektretmaterialien aus Polypropylen, einschließlich Gemischen und Copolymeren, bekannt, die mindestens einen Stabilisator enthalten, der aus gehinderten Aminen, stickstoffhaltigen gehinderten Phenolen und metallhaltigen gehinderten Phenolen ausgewählt ist. Das Elektret kann außerdem einen weiteren Stabilisator, der aus Phenol, Schwefel und Phosphor enthaltenden Stabilisatoren ausgewählt ist, und/oder ein UV-Absorptionsmittel enthalten, wobei das Aufladen in einem Hochspannungsfeld bei Raumtemperatur erfolgt. Es wurden Elektretfilter offenbart, die aus einem Harz hergestellt sind, dessen Kontaktwinkel beim Benetzen mit reinem Wasser nicht weniger als 95° beträgt oder durch den Zusatz von Siliconöl auf nicht weniger als 95° eingestellt worden ist. Das Elektretharz kann gegebenenfalls andere Zusätze enthalten, die Wärmestabilisatoren, Mittel zur Verbesserung der Witterungsbeständigkeit, Gleitmittel und anorganische oder organische Füllstoffe einschließen. Das Aufladen kann auf verschiedene Weise erfolgen. Außerdem werden Elektret-Filtermaterialien mit einem Zusatz aus einer in der Schmelze verarbeitbaren Fluorchemikalie mit einem Schmelzpunkt von mindestens 25°C und einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 2500 offenbart. Das Aufladen beinhaltet, dass das Material einer Koronaentladung oder einer pulsierenden Hochspannung unterzogen wird.

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt eine Zusammensetzung bereit, umfassend ein Gemisch aus einem

thermoplastischen Harz und mindestens einer Verbindung oder einem Oligomer, die bzw. das ist:

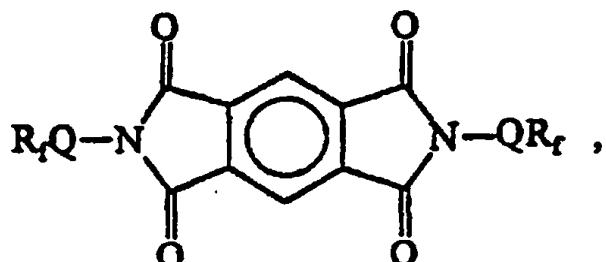
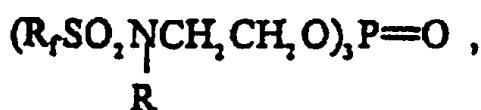


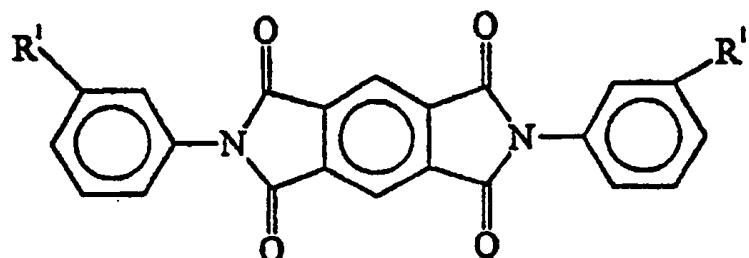
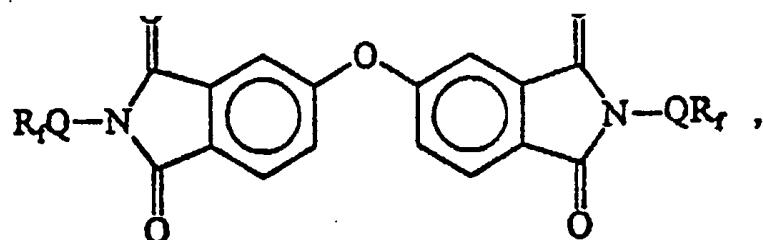
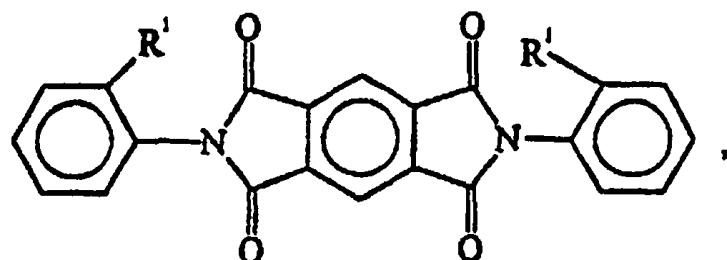
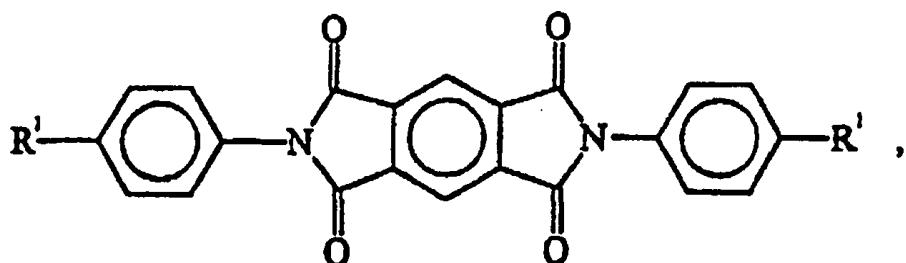
oder



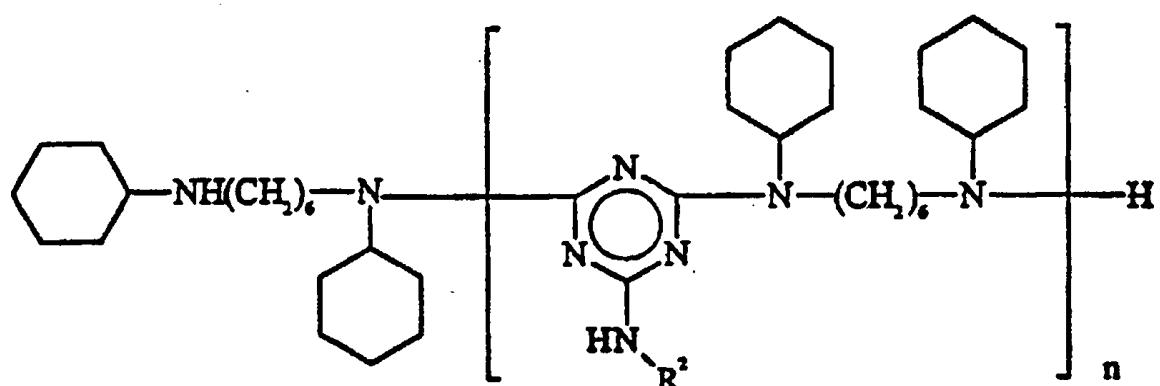
worin R_f eine perfluorierte Einheit ist, die vorzugsweise 3 bis 20 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und die in der Kette ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten kann, Q ein Brückenrest ist, der aus Alkylenresten mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Sulfonamidogruppen oder Kombinationen davon ausgewählt ist, R ein Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R^1 ein Perfluoralkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R^2 ein Alkylrest ist, der geradkettig oder verzweigt sein kann und vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und n eine Zahl von 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20, stärker bevorzugt 4 bis 10 ist.

[0009] Nach einem weiteren Gesichtspunkt stellt die vorliegende Erfindung Faservliese bereit, die ein Gemisch aus einem thermoplastischen Harz und mindestens einer Verbindung oder einem Oligomer umfassen, die bzw. das ist:





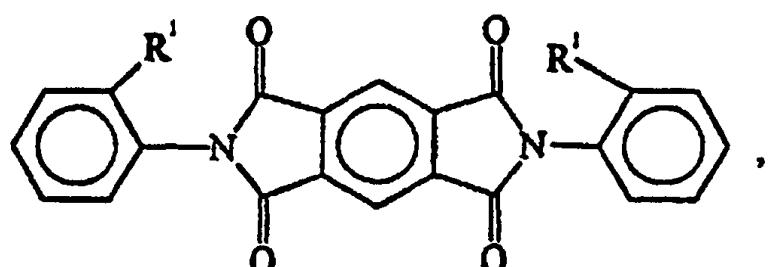
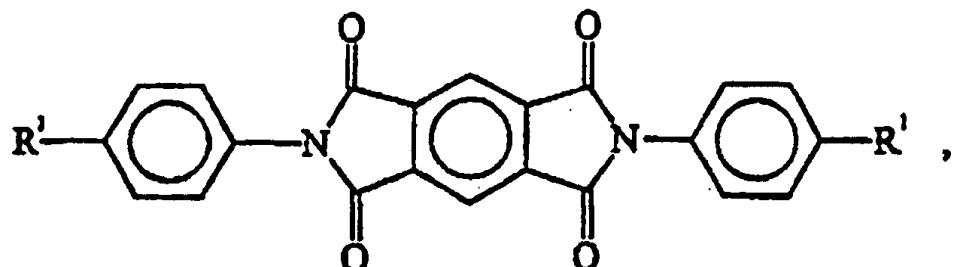
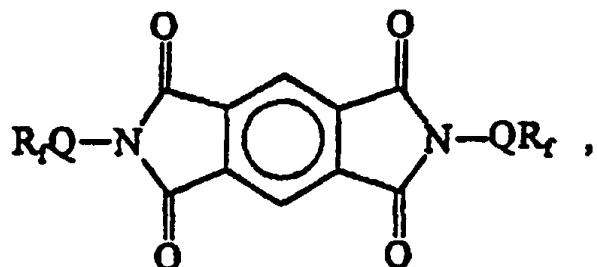
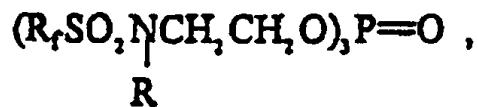
oder

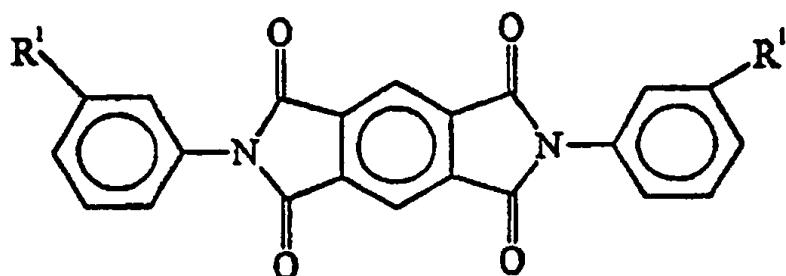
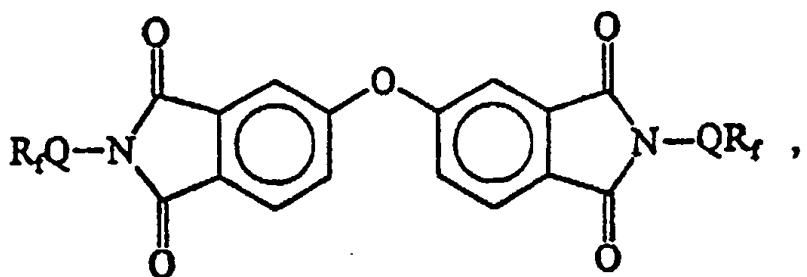


worin R' eine perfluorierte Einheit ist, die vorzugsweise 3 bis 20 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und die in der Kette ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten kann, Q ein Brückenrest ist, der aus Alkylenresten mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Sulfonamidogruppen oder Kombinati-

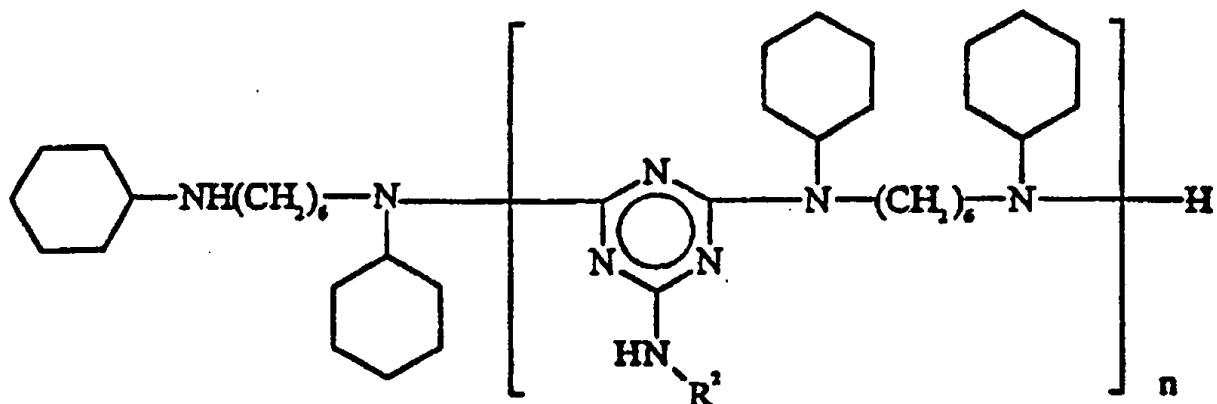
onen davon ausgewählt ist, R ein Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R¹ ein Perfluoralkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R² ein Alkylrest ist, der geradkettig oder verzweigt sein kann und vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und n eine Zahl von 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20, stärker bevorzugt 4 bis 10 ist.

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt außerdem Elektret-Filtermaterialien bereit, die ein Faservlies aus einem Gemisch von einem thermoplastischen Harz und mindestens einer Verbindung oder einem Oligomer umfassen, die bzw. das ist:





oder



worin R_f eine perfluorierte Einheit ist, die vorzugsweise 3 bis 20 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und die in der Kette ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten kann, Q ein Brückenrest ist, der aus Alkylenresten mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Sulfonamidogruppen oder Kombinationen davon ausgewählt ist, R ein Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R¹ ein Perfluoralkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R² ein Alkylrest ist, der geradkettig oder verzweigt sein kann und vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und n eine Zahl von 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20, stärker bevorzugt 4 bis 10 ist, wobei das Vlies eine ausreichende Ladung aufweist, so dass es eine bessere Filtrationsleistung verglichen mit einem Vlies zeigt, das keine Verbindung oder kein Oligomer aufweist.

[0011] Außerdem stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Elektret-Fasermaterials bereit, umfassend die Schritte (1) Auftreffen von Wasserstrahlen oder einem Strom von Wassertropfen auf das Vlies mit einem ausreichenden Druck, so dass das Vlies eine die Filtration verbessende Elektretladung erhält und (2) Trocknen des Vlies, wobei das Vlies eine erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst.

[0012] Das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Elektret-Fasermaterial zeigt, wenn es durch das Auftreffen von Wasserstrahlen oder Strömen von Wassertropfen aufgeladen worden ist, eine höhere Ladung als vergleichbare Vliese, die den Zusatz nicht enthalten. Dies stellt bessere Filtereigenschaften bereit. Solche Materialien sind z. B. als Filter für Atmungsgeräte, Filter für die Lüftung in Fahrzeugen, Filter für Klimaanlagen und andere Luftfilter vorteilhaft. Bei Atmungsgeräten stellt das Vorhandensein eines Zusatzes einen geringeren Atmungswiderstand und ein geringeres Gewicht und ein geringeres Volumen bereit, ohne dass die Filterleistung abnimmt, oder eine bessere Filterleistung ohne eine Erhöhung des Atmungswiderstandes, des Gewichtes und des Volumens. Solche Atmungsgeräte sind z. B. in US-Patent Nr. 4,536,440 und in der US-Anmeldung, Seriennr. 08/079,234 beschrieben, die hier unter Bezugnahme aufgenommen werden.

[0013] **Fig. 1** ist eine Seitenansicht einer im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Vorrichtung, die für

die Herstellung des Mikrofaservlies vorteilhaft ist;

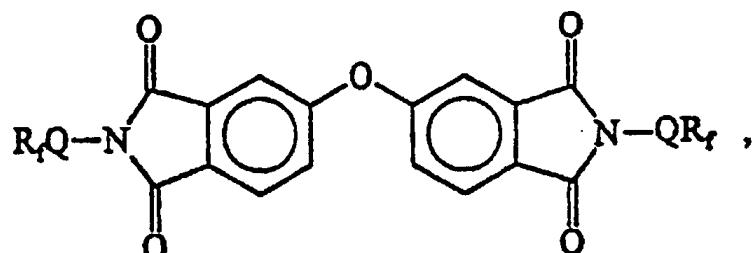
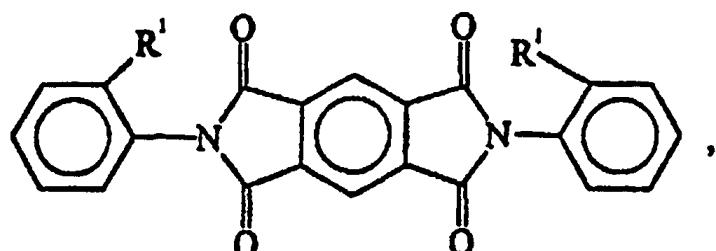
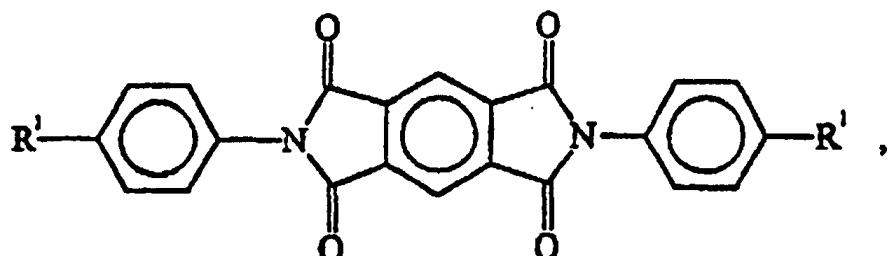
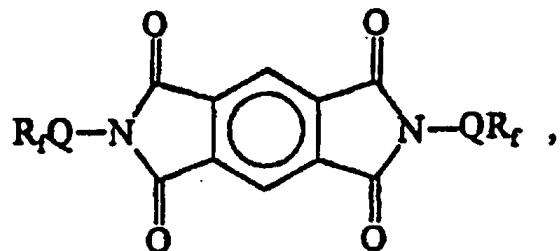
[0014] **Fig. 2** ist eine Perspektivansicht einer in der vorliegenden Erfindung vorteilhaften Vorrichtung zum Sprühen von Wasserstrahlen;

[0015] **Fig. 3** ist eine Perspektivansicht eines in der vorliegenden Erfindung vorteilhaften Zerstäubers; und

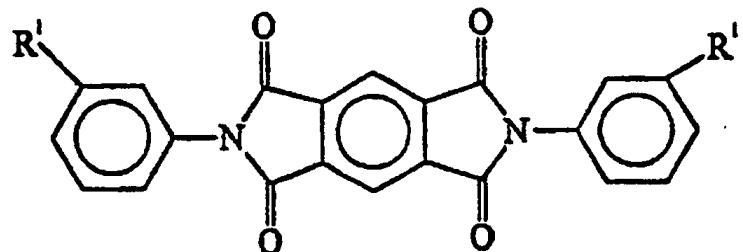
[0016] **Fig. 4** ist eine Perspektivansicht eines in der vorliegenden Erfindung vorteilhaften Zerstäubers mit Pumpwirkung.

[0017] In der vorliegenden Erfindung vorteilhafte thermoplastische Harze schließen ein beliebiges thermoplastisches nichtleitendes Polymer ein, das eine große Menge eingefangener Ladung aufweist, wenn es zu einem Faservlies verarbeitet wird, das durch Auftreffen von Wasserstrahlen oder einem Strom von Wassertropfen behandelt worden ist. Polymere, die eine eingefangene Ladung erlangen können, schließen Polyolefine, wie Polypropylen, Polyethylen und Poly-4-methyl-1-penten, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polycarbonate und Polyester ein. Bevorzugte Materialien schließen Polypropylen, Poly-4-methyl-1-penten, Gemische davon oder Copolymeren ein, die aus Propylen und/oder 4-Methyl-1-penten hergestellt sind.

[0018] Eine Klasse geeigneter Zusatzmaterialien sind organische Materialien, die mindestens eine perfluorierte Einheit aufweisen und einen Fluorgehalt von mindestens 18 Gew.-% haben. Diese Materialien müssen bei der Extrusionstemperatur des Polymerharzes wärmebeständig sein, um die Verarbeitung ohne eine unerwünschte Beeinträchtigung oder Verflüchtigung zu überstehen. Vorteilhafte Molekulargewichte von 500 oder mehr sind gewöhnlich ausreichend, um eine übermäßige Verflüchtigung zu vermeiden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind solche Verbindungen:



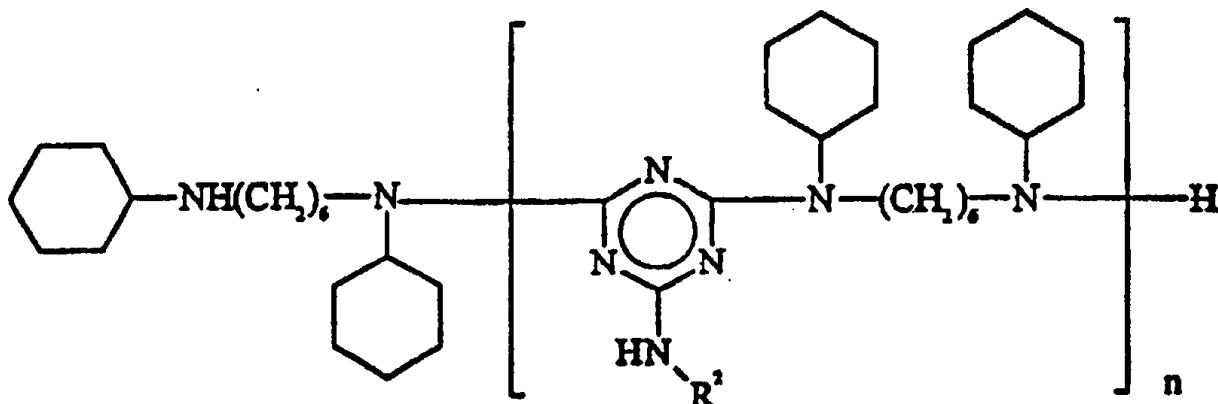
oder



worin R_f eine perfluorierte Einheit ist, die vorzugsweise 3 bis 20 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat und die in der Kette ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten kann, Q ein Brückenstein ist, der aus Alkylenresten mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Sulfonamidogruppen oder Kombinationen

davon ausgewählt ist, R ein Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und R¹ ein Perfluoralkylrest mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

[0019] Eine weitere Klasse geeigneter Zusatzmaterialien sind organische Triazinverbindungen oder Oligomere mit mindestens einem zusätzlichen stickstoffhaltigen Rest. Sie müssen wiederum bei der Extrusionstemperatur des Polymerharzes wärmebeständig sein, so dass keine unerwünschte Beeinträchtigung oder Verflüchtigung auftritt. Jene Verbindungen oder Oligomere mit einem Molekulargewicht von gewöhnlich mindestens 500 gehen im Allgemeinen nicht durch Verflüchtigung verloren. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind solche Verbindungen oder Oligomere:



worin R² ein Alkylrest ist, der geradkettig oder verzweigt sein kann und vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und n eine Zahl von 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20, stärker bevorzugt 4 bis 10 ist.

[0020] Der Fluorchemikalien-Zusatz oder der auf Triazin basierende Zusatz ist vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 0,2 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 0,5 bis 2 Gew.-% vorhanden.

[0021] Das Gemisch aus dem thermoplastischen Harz und dem Zusatz kann durch allgemein bekannte Verfahren hergestellt werden. Das Harz und der Zusatz können vorgemischt und granuliert werden, und das Granulat kann dann schmelzextrudiert werden. In einer anderen Ausführungsform kann der Zusatz im Extruder mit dem Harz gemischt und dann schmelzextrudiert werden. Vorteilhafte Extrusionsbedingungen sind im Allgemeinen jene, die zum Extrudieren des Harzes ohne den Zusatz geeignet sind. Das vermengte Gemisch kann mit einem beliebigen bekannten Verfahren zu einem Faservliesfilter verarbeitet werden.

[0022] In der vorliegenden Erfindung vorteilhafte, aus der Schmelze geblasene Mikrofasern können hergestellt werden, wie es bei Van A. Wente, "Superfine Thermoplastic Fibers," Industrial Engineering Chemistry, Bd. 48, S. 1342–1346 und im am 25 Mai 1954 veröffentlichten Report Nr. 4364 der Naval Research Laboratories unter dem Titel "Manufacture of Super Fine Organic Fibers" von Van A. Wente et al. beschrieben ist.

[0023] Das Harz, das für die Herstellung der in der vorliegenden Erfindung vorteilhaften Fasern verwendet wird, ist vorzugsweise eine thermoplastische, nichtleitende Harz, d. h. mit einem spezifischen Widerstand von mehr als 10¹⁴ Ohm·cm, das eine große Menge eingefangener Ladung aufweist. Dass das Harz eine große Menge eingefangener Ladung aufweisen kann, lässt sich bestimmen, indem die Filterleistung des Vlies vor dem Auftreffen der Wasserstrahlen oder des Stroms der Wassertropfen gemessen wird, das Vlies durch dieses Auftreffen behandelt und getrocknet wird und die Filterleistung erneut bestimmt wird. Eine Verbesserung der Leistung weist auf eine eingefangene Ladung hin. Das kann bestätigt werden, indem das behandelte Vlies einem die Ladung zerstörenden Mittel, wie dem Einfluss von Röntgenstrahlen, Alkohol, wie Isopropanol, oder Wärme mit einer Temperatur von etwa 30°C unter dem Schmelzpunkt bis nahe dem Schmelzpunkt ausgesetzt wird und die Leistung erneut gemessen wird, die dann dem unbehandelten, d. h. nicht mit Wasser bestrahlten, Vlies ähnlich ist.

[0024] Bevorzugte Harze schließen Polypropylen, Poly(4-methyl-1-penten), Gemische davon oder Copolymeren ein, die aus Propylen und/oder 4-Methyl-1-penten hergestellt sind. Das Harz sollte im Wesentlichen frei von Materialien wie Antistatika sein, die die elektrische Leitfähigkeit erhöhen oder die Fähigkeit der Fasern, elektrostatische Ladungen aufzunehmen und festzuhalten, auf andere Weise stören könnten. Die Fasern können aus einem einzigen Harz bestehen, aus einem Harzgemisch, z. B. Polypropylen und Poly(4-methyl-1-penten), hergestellt sein oder aus zwei Harzen in einer schichtweisen oder einer Kern/Hüllen-Konfiguration hergestellt sein.

[0025] Durch Blasformen hergestellte Mikrofasern für die erfindungsgemäßen Elektret-Faserfilter haben typischerweise einen effektiven Faserdurchmesser von etwa 3 bis 30 µm, vorzugsweise von etwa 7 bis 15 µm, der nach dem Verfahren berechnet wird, das bei Davies, C. N., "The Separation of Airborne Dust and Particles," Institution of Mechanical Engineers, London, Proceedings 1B, 1952 beschrieben ist.

[0026] Im Vlies können auch Spinnfasern vorliegen. Das Vorhandensein von Spinnfasern bietet im Allgemei-

nen ein luftigeres Vlies mit geringerer Dichte als ein Vlies nur aus durch Blasformen hergestellten Mikrofasern. Vorzugsweise sind nicht mehr als etwa 90 Gew.-%, stärker bevorzugt nicht mehr als etwa 70 Gew.-% Spinnfasern vorhanden. Solche Vliese, die Spinnfasern enthalten, sind in US-Patent Nr. 4,118,531 (Hauser) offenbart, das hier unter Bezugnahme aufgenommen ist.

[0027] Ein sorbierendes Teilchenmaterial, wie Aktivkohle oder Aluminiumoxid, kann ebenfalls im Vlies enthalten sein. Solche Teilchen können in Mengen von bis zu etwa 80 Vol.-% des Gehalts des Vlies vorliegen. Solche teilchentragende Vliese sind z. B. in US-Patent Nr. 3,971,373 (Braun), US-Patent Nr. 4,100,324 (Anderson) und US-Patent Nr. 4,429,001 (Kolpin et al.) beschrieben, die hier unter Bezugnahme aufgenommen sind.

[0028] Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Elektret-Filtermaterialien haben vorzugsweise ein Flächengewicht im Bereich von etwa 10 bis 500 g/m², stärker bevorzugt etwa 10 bis 100 g/m². Bei der Herstellung von aus der Schmelze geblasenen Mikrofaservliesen kann das Flächengewicht z. B. geregelt werden, indem entweder die Geschwindigkeit des Kollektors oder der Durchsatz durch die Düse geändert wird. Die Dicke der Filtermaterialien trägt vorzugsweise etwa 0,25 bis 20 mm, stärker bevorzugt etwa 0,5 bis 2 mm. Die Elektret-Filtermaterialien und das Harz, aus dem sie hergestellt werden, sollten keiner unnötigen Behandlung, die deren elektrische Leitfähigkeit erhöhen könnte, z. B. dem Einfluss von Gamma-Strahlen, UV-Strahlen, der Pyrolyse, der Oxidation usw., ausgesetzt werden.

[0029] In der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Mikrofaservliese können mit der in **Fig. 1** gezeigten Vorrichtung hergestellt werden. Eine solche Vorrichtung schließt eine Düse **20**, die eine Extrusionskammer **21** aufweist, durch die das verflüssigte, faserbildende Material befördert wird, Düsenöffnungen **22**, die in Reihe entlang der Vorderseite der Düse angeordnet sind und durch die das faserbildende Material extrudiert wird, und damit zusammenwirkende Gasöffnungen **23** ein, durch die ein Gas, typischerweise erwärmte Luft, mit hoher Geschwindigkeit geblasen wird. Dieser Gasstrom mit hoher Geschwindigkeit zieht das extrudierte faserbildende Material heraus und streckt es, wonach das faserbildende Material auf seinem Weg zum Kollektor **24** in Form von Mikrofasern fest wird, wodurch das Vlies **25** erzeugt wird.

[0030] Wenn im Vlies Spinnfasern vorliegen, können sie unter Verwendung einer Briseurwalze **32** eingeführt werden, die über der Blasvorrichtung für Mikrofasern angeordnet ist, wie es in **Fig. 1** gezeigt ist. Ein Vlies **27** aus Spinnfasern, typischerweise ein lockeres Faservlies, wie es mit einer Garnettvorrichtung oder einer RANDO-WEBBER-Vorrichtung hergestellt wird, wird entlang des Tisches **28** unter der Antriebswalze **29** vorwärtsgetrieben, wobei die Vorderkante die Briseurwalze **32** berührt. Die Briseurwalze **32** nimmt die Fasern von der Vorderkante des Vlies **27** auf, wobei die Fasern voneinander getrennt werden. Die aufgenommenen Fasern werden in einem Luftstrom durch eine schräge Mulde oder Leitung **30** und in den Strom der durch Blasformen hergestellten Mikrofasern befördert, worin sie mit den durch Blasformen hergestellten Mikrofasern gemischt werden. Wenn in das Vlies teilchenförmiges Material eingeführt werden soll, kann es mit einem Einfüllmechanismus zugesetzt werden, der der Leitung **30** ähnlich ist.

[0031] Das Aufladen des Vlies durch Wasser erfolgt, indem man Wasserstrahlen oder ein Strom von Wassertropfen mit einem ausreichenden Druck auf das Vlies auftreffen lässt, so dass das Vlies mit einer die Filtration verbessernden Elektretladung versehen wird. Der für die Erzielung optimaler Ergebnisse erforderliche Druck ändert sich in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Zerstäubers, der Art des Polymers, aus dem das Vlies hergestellt ist, der Art und Konzentration der Zusätze zum Polymer, der Dicke und Dichte des Vlies und davon, ob vor dem Aufladen durch Wasser eine Vorbehandlung, wie eine Koronabehandlung der Oberfläche, durchgeführt worden ist. Im Allgemeinen sind Drücke im Bereich von etwa 10 bis 500 psi (69 bis 3450 kPa) geeignet. Das für die Bereitstellung der Wassertropfen verwendete Wasser ist vorzugsweise relativ rein. Destilliertes oder deionisiertes Wasser ist gegenüber Leitungswasser bevorzugt.

[0032] Die Wasserstrahlen oder der Strom der Wassertropfen können bzw. kann von irgendeiner geeigneten Sprühvorrichtung geliefert werden. Eine Vorrichtung, die zum Verwirren von Fasern durch Wasserdruck nützlich ist, ist im erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen vorteilhaft, obwohl das Aufladen durch Wasser bei geringeren Drücken durchgeführt wird, als sie im Allgemeinen beim Verwirren durch Wasserdruck verwendet werden.

[0033] Ein Beispiel einer geeigneten Sprühvorrichtung ist in **Fig. 2** gezeigt, wobei das Faservlies **10** auf einer Halteinrichtung **11** befördert wird. Die Beförderungseinrichtung kann in Form eines Bandes, vorzugsweise porös, wie ein Maschensieb oder ein Tuch, vorliegen. Öffnungen **12** im Wasserstrahlkopf **13** stellen die Wassersprühstrahlen bereit, wobei eine Pumpe (nicht gezeigt) für den Wasserdruck sorgt. Die Wasserstrahlen **12** treffen auf den Aufprallstellen **12'** auf das Vlies **10**. Vorzugsweise ist unter dem porösen Träger ein Vakuum vorgesehen, um den Durchgang der Sprühstrahlen durch das Vlies zu unterstützen und den Energiebedarf beim Trocknen zu verringern.

[0034] Zusätzlich zu anderen bekannten Sprühvorrichtungen schließen weitere für die Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Beispiele von Sprühvorrichtungen Zerstäuber, wie sie in **Fig. 3** gezeigt sind, wobei das Wasser durch die Wasserleitung **14** und Druckluft durch die Luftleitung **15** bereitgestellt und einer Düse **16** zugeführt werden, wodurch ein Sprühnebel erzeugt wird, der auf das Vlies **10** auftrifft, und Zerstäuber mit Pumpwirkung, wie sie in **Fig. 4** gezeigt sind, ein, bei denen ein Pumpgriff **17** das von der Wasser-

zufuhrreinrichtung **18** bereitgestellte Wasser durch die Düse **19** drückt, wodurch ein Sprühnebel bereitgestellt wird.

[0035] Die verbesserte Leistung der Filtermaterialien, die bei der Verwendung fluorierter Zusätze beobachtet wird, kann oft noch weiter verbessert werden, indem ausreichend lange bei einer ausreichenden Temperatur getempert, d. h. erwärmt wird, wodurch der fluorierte Zusatz an der Oberfläche der Fasern ausblüht. Im Allgemeinen sind für Polypropylen-Filtermaterialien etwa 1 bis 10 Minuten bei etwa 140°C ausreichend, obwohl kürzere Zeiten bei höheren Temperaturen verwendet werden können und längere Zeiträume bei geringeren Temperaturen notwendig sein können.

Beispiele

[0036] Die folgenden Beispiele sollten weder den Grundgedanken noch den Umfang der vorliegenden Erfindung in irgendeiner Weise einschränken. In den Beispielen sind alle Prozentsätze und Teile auf das Gewicht bezogen, wenn es nicht anders aufgeführt ist.

[0037] Das folgende Testverfahren wurde zur Bewertung der in den Beispielen hergestellten Vliese verwendet.

Eindringen von DOP und Druckabfall-Testverfahren

[0038] Teilchen von Dioctylphthalat (DOP) mit einem Durchmesser von 0,3 µm in einer Konzentration von 70 bis 110 mg/m³ werden mit einem Sprüher TSI Nr. 212 mit vier Öffnungen und sauberer Luft mit 30 psi (207 kPa) erzeugt. Die Teilchen werden mit einer Geschwindigkeit von 42,5 l/min, was eine Oberflächengeschwindigkeit von 6,9 cm/s darstellt, durch eine Probe eines Filtermaterials mit einem Durchmesser von 11,45 cm geblasen. Die Probe wird dem Aerosol 30 s ausgesetzt. Das Eindringen wird mit einer Lichtstreuammer, Percent Penetration Meter, Modell TPA-8F, von Air Techniques Inc. erhältlich, gemessen. Der Druck wird bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 42,5 l/min und einer Oberflächengeschwindigkeit von 6,9 cm/s mit einem elektronischen Manometer gemessen.

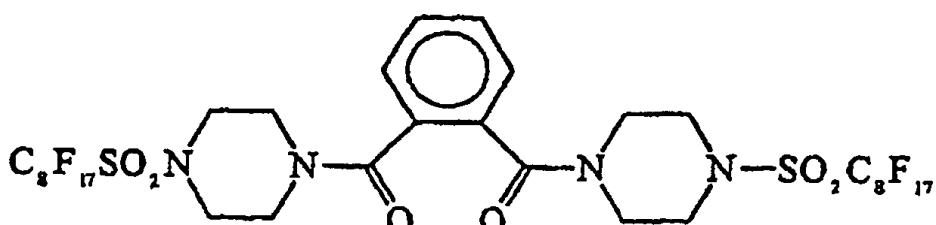
[0039] Das Eindringen und der Druckabfall dienen der Berechnung des Qualitätsfaktors "QF" aus dem natürlichen Logarithmus (ln) des Eindringens von DOP nach folgender Formel:

$$QF[\text{1/mm H}_2\text{O}] = \frac{-\ln \left[\frac{\text{Eindringen von DOP} (\%)}{100} \right]}{\text{Druckabfall } [\text{mm H}_2\text{O}]}$$

[0040] Ein höherer QF-Wert kennzeichnet eine bessere Filterleistung. Niedrigere QF-Werte stehen in jedem Fall in Zusammenhang mit einer schlechteren Filterleistung.

Bezugsbeispiel 1 und Bezugsbispiel C1

[0041] N-(Perfluoroctylsulfonyl)-piperazin (43,1 g, 60 mmol), Triethylamin (6,7 g, 66 mmol) und Chloroform (200 ml) wurden in einen 500 ml 3-Hals-Rundkolben gegeben, der mit einem Stickstoffeinlass und einem Magnetrührer ausgestattet war, und das Gemisch wurde gerührt. Phthaloyldichlorid (95%, 6,4 g, 30 mmol) wurde tropfenweise als Chloroformlösung zugesetzt. Nachdem die Zugabe abgeschlossen war, wurde das Reaktionsgemisch 30 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde einige Male mit deionisiertem Wasser gewaschen, konnte lufttrocknen und wurde dann drei Stunden bei 150°C in einem Ofen getrocknet. Das feste Produkt wurde zu einem Pulver vermahlen und 1 Teil wurde zu 4 Teilen des unter Rückfluss erhitzten Lösungsmittels (95% Ethanol/5% Wasser) gegeben und etwa 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde durch Filtration entfernt. Der entstandene Zusatz wurde bei 71°C getrocknet. Das feste Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 191°C. Die Struktur des Zusatzes



wurde durch NMR bestätigt.

[0042] Dieser Zusatz wurde mit Polypropylen (ESCORENE PP-3505G, von Exxon Corporation erhältlich) tro-

ckenvermischt, und das Gemisch wurde wie bei Van A. Wente, "Superfine Thermoplastic Fibers," Industrial Engineering Chemistry, Bd. 48, S. 1342–1346 beschrieben, extrudiert. Der Zusatz aus der Fluorchemikalie wurde in einer Menge von 1% zugemischt. Die Extrusionstemperatur betrug etwa 280 bis 300°C, und der Extruder war ein konischer Doppelschneckenextruder BRABENDER® (von Brabender Instruments, Inc. erhältlich), der mit einer Geschwindigkeit von etwa 3,2 bis 4,5 kg/h (7 bis 10 lb/h) arbeitete. Es wurde ein Vlies von aus der Schmelze geblasenen Mikrofasern mit einem Flächengewicht von 52 g/m², einem effektiven Faserdurchmesser von 5,8 µm und einer Dicke von 1,4 mm hergestellt.

[0043] Für das Vergleichsbeispiel C1 wurde in der gleichen Zeit aus der gleichen Polypropylencharge, die jedoch keinen (über irgendeinen durch den Hersteller eingebrachten hinausgehenden) Zusatz enthielt, eine Probe hergestellt. Das Vlies hatte ein Flächengewicht von 52/m², einen effektiven Faserdurchmesser von 7,7 µm und eine Dicke von 0,9 mm.

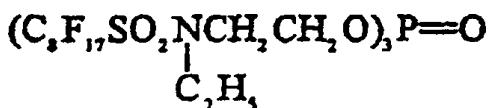
[0044] Man ließ Wasserstrahlen auf die Vliesproben auftreffen, die mit einem Wasserdruck von 690 kPa von einer Vorrichtung zum Verwirren mittels Wasserdruck (Laboratory Modell, Seriennr. 101, von Honeycomb Systems Corp. erhältlich) bereitgestellt wurden, die der in **Fig. 1** gezeigten ähnlich ist, die eine Breite des Sprühstabs von 24 in (0,6 m) mit 40 Sprühöffnungen, jeweils mit einem Durchmesser von 0,005 in (0,13 mm), pro Inch (2,5 cm) Breite aufwies. Jede Probe lief mit einer Geschwindigkeit von 3,5 m/min unter dem Sprühstab hindurch und wurde auf jeder Seite einmal behandelt, mit Vakuum abgesaugt und 1 Stunde bei 70°C getrocknet. Bei den behandelten Proben wurden das Eindringen von DOP und der Druckabfall getestet, und der Qualitätsfaktor wurde berechnet. Der Druckabfall und der Qualitätsfaktor (QF) sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Druckabfall (mm H ₂ O)	Qualitätsfaktor
Beispiel 1	4,13	1,14
Vergleichsbeispiel C1	2,73	1,01

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel C1

[0045] Mikrofaservliese wurden wie im Bezugsbeispiel 1 und im Bezugsbeispiel C1 hergestellt und getestet, außer dass das verwendete Polypropylen ESCORENE PP-3495G, von Exxon Corp. erhältlich, war, die Extrusionstemperatur 240 bis 260°C betrug und



das wie im Beispiel 4 von US-Patent Nr. 3,094,547 (Heine) beschrieben, das hier unter Bezugnahme aufgenommen ist, hergestellt werden kann, im Beispiel 1 als Zusatz verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

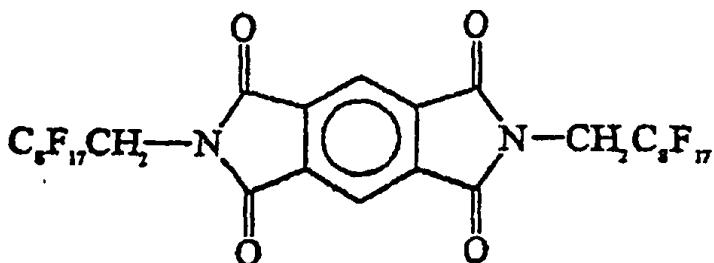
Tabelle 2

	Flächen-gewicht (g/m ²)	effektiver Faserdurch-messer (µm)	Dicke (mm)	Druck-abfall (mm H ₂ O)	Qualitäts-faktor
Beispiel 1	59	9,9	1,0	1,39	1,15
Vergl.-Beispiel C1	57	10,6	1,0	1,27	0,37

Beispiel 2 und 3 und Vergleichsbeispiele C2 und C3

[0046] Zu einer gerührten Lösung von Perfluoroctylmethylamin (44,9 g, 0,100 mol) in 150 g N,N-Dimethylformamid mit 70°C wurde innerhalb von drei Minuten 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid (10,9 g, 0,050 mol) gegeben. Es wurde eine Exotherme bis zu 107°C beobachtet, und das Reaktionsgemisch wurde trüb. Die Temperatur wurde erhöht, und die Trübung verschwand, und nach etwa 30 Minuten begann die Entstehung eines Feststoffs. Diese Suspension wurde 22 Stunden bei etwa 100°C erwärmt, auf 55°C abgekühlt, und es wurden Essigsäureanhydrid (35 g) und Pyridin (25 g) zugesetzt. Nach einem weiteren dreistündigem Erwär-

men wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, mit N,N-Dimethylformamid und danach mit Methanol gewaschen, und der abgetrennte Feststoff wurde bei 105°C getrocknet, wodurch 44,7 g eines weißen festen Produktes erhalten wurden. Dieser Zusatz hatte die Struktur



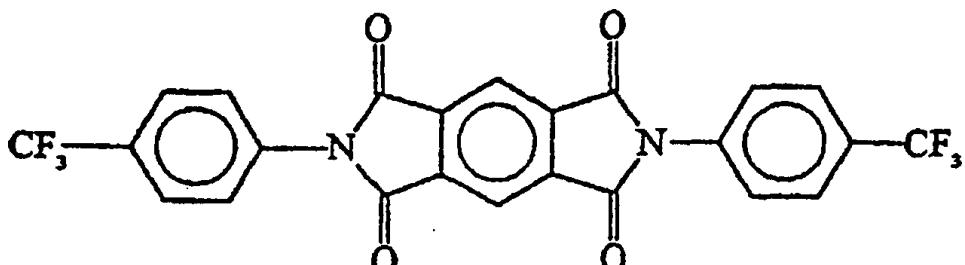
[0047] Für die Beispiele 2 und 3 und die Vergleichsbeispiele C2 und C3 wurden Mikrofaservliese wie in Bezugsbeispiel 1 und Bezugsbeispiel C1 hergestellt, außer dass das verwendete Polypropylen EXCORENE PP-3495G, von Exxon Corp. erhältlich, war, die Extrusionstemperatur 240 bis 260°C betrug und der vorstehend beschriebene Zusatz verwendet wurde. Beim Beispiel 3 und dem Vergleichsbeispiel C3 wurden Vliesproben von Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel C2 10 Minuten bei 140°C getempert. Bei den Vliesen wurden der Druckabfall und das Eindringen getestet und die Qualitätsfaktoren berechnet. Der Druckabfall und die Qualitätsfaktoren sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

	Flächen-gewicht (g/m ²)	effektiver Faserdurch-messer (μm)	Dicke (mm)	Druck-abfall (mm H ₂ O)	Qualitäts-faktor
Beispiel 2	49	8,1	1,1	1,68	0,63
Vergl.-Beispiel C2	52	8,1	1,1	1,91	0,38
Beispiel 3	49	8,1	1,1	1,83	0,82
Vergl.-Beispiel C3	52	8,1	1,1	2,02	0,51

Beispiele 4 und 5 und Vergleichsbeispiele C4 und C5

[0048] Zu einer gerührten Lösung von 4-Aminobenzotrifluorid (25,0 g, 0,155 mol) in 100 g N,N-Dimethylformamid in einem 500 ml Kolben wurde bei 55°C innerhalb von 6 Minuten 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid (16,2 g, 0,077 mol) gegeben. Es wurde eine Exotherme bis 85°C beobachtet, und die gerührte Lösung wurde etwa 4 Stunden auf 120°C erwärmt, während dieser Zeit entstand eine viskose Suspension. Die Suspension wurde mit 10 g N,N-Dimethylformamid verdünnt, und es wurde weitere 13 Stunden erwärmt. Dann wurde die Suspension auf 63°C abgekühlt, und es wurden 50 g Essigsäureanhydrid und 34 g Pyridin zugesetzt. Weitere 75 g N,N-Dimethylformamid wurden zugegeben, um die Suspension zu verdünnen und das Rühren zu unterstützen. Das Erwärmen wurde 3 Stunden fortgesetzt. Um die Abtrennung des Produktes von der Suspension zu unterstützen, wurden 165 g Tetrahydrofuran und Aceton zugesetzt, wodurch 1010 g einer verdünnten Suspension erhalten wurden. Nach dem Absetzen wurde die Flüssigkeit dekantiert, und ein Zusatz aus 250 g Aceton wurde unter Rühren zugegeben. Nach dem erneuten Absetzen wurde die Flüssigkeit dekantiert, und der Feststoff wurde bei 106°C getrocknet, wodurch 24,7 g des gewünschten Zusatzes



erhalten wurden.

[0049] In Beispiel 4 wurde ein Vlies wie im Bezugsbeispiel 1 hergestellt, wobei dieser Zusatz verwendet wur-

de. Im Vergleichsbeispiel C4 wurde ein ähnliches Vlies ohne Zusatz hergestellt.

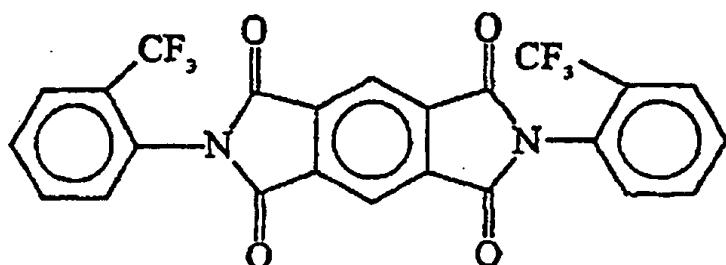
[0050] Im Beispiel 5 und im Vergleichsbeispiel 5 wurden die Vliese von Beispiel 4 und das vom Vergleichsbeispiel C4 wie in Beispiel 3 getempert. Das Flächengewicht, der effektive Faserdurchmesser und die Dicke wurden bei jedem Vlies bestimmt und sind in Tabelle 6 aufgeführt. Es wurden der Druckabfall und das Eindringen gemessen, und der Qualitätsfaktor wurde bestimmt. Der Druckabfall und der Qualitätsfaktor sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Flächen-gewicht (g/m ²)	effektiver Faserdurch- messer (μm)	Dicke (mm)	Druck- abfall (mm H ₂ O)	Qualitäts- faktor
Beispiel 4	54	8,3	1,1	1,98	1,01
Vergl.-Beispiel C4	62	8,1	1,1	2,40	0,41
Beispiel 5	54	8,3	1,1	2,03	1,25
Vergl.-Beispiel C5	62	8,1	1,1	2,55	0,55

Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel C6

[0051] Zu einer gerührten Lösung von 2-Aminobenzotrifluorid (48,3 g, 0,30 mol) in 175 g N,N-Dimethylformamid in einem 1 Liter Kolben wurde bei 65°C innerhalb von 2 Stunden 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid (32,7 g, 0,150 mol) gegeben. Es wurde eine Exotherme bis 85°C beobachtet, und die Lösung wurde auf 98°C erwärmt und etwa 17 Stunden gerührt, nach dieser Zeit war ein Feststoff entstanden. Die Suspension wurde auf 53°C abgekühlt, und es wurde 90 g Essigsäureanhydrid und 67 g Pyridin zugesetzt. Die Suspension wurde etwa 3,5 Stunden unter leichtem Erwärmen gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert, und der Filterkuchen wurde mit N,N-Dimethylformamid und danach mit Methanol gewaschen. Der feuchte Feststoff wurde 1 Stunde bei 107°C getrocknet, wodurch 37,2 g eines weißen festen Zusatzes der Struktur



erhalten wurden.

[0052] Es wurden Mikrofaservliese hergestellt und wie in Bezug Beispiel 1 und Bezug Beispiel C1 getestet, außer dass der vorstehend beschriebene Zusatz verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

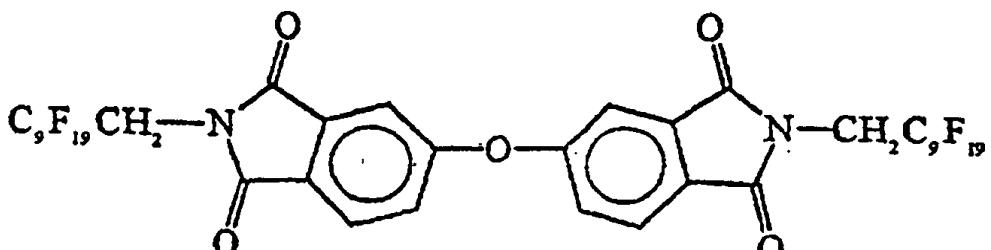
Tabelle 5

	Flächen-gewicht (g/m ²)	effektiver Faserdurch- messer (μm)	Dicke (mm)	Druck- abfall (mm H ₂ O)	Qualitäts- faktor
Beispiel 6	58	7,5	1,2	2,63	0,65
Vergl.-Beispiel C6	58	7,8	1,1	2,30	0,33

Beispiel 7 und Vergleichsbeispiel C7

[0053] Zu einer gerührten Lösung von Perfluornonylmethylamin (29,9 g, 0,060 mol, Reinheit 92 %) in 90 g

N,N-Dimethylformamid in einem 500 ml Kolben wurde bei 60°C innerhalb von 3 Minuten 4,4-Oxydiphthalsäureanhydrid (8,8 g, 0,0284 mol) gegeben. Es wurde eine leichte Exotherme bis 76°C beobachtet, und die gerührte Lösung wurde etwa 16 Stunden auf etwa 92°C erwärmt, während dieser Zeit entstand ein Feststoff. Die Suspension wurde auf 48°C abgekühlt, und es entstand weiterer Feststoff. Zu der gerührten Lösung wurden 42 g Essigsäureanhydrid und 30 g Pyridin gegeben, und es wurde etwa 4,5 Stunden weitergerührt. Dann wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, und der abgetrennte Feststoff wurde mit N,N-Dimethylformamid und danach mit Methanol gewaschen und bei 106°C getrocknet, wodurch 20,8 g eines weißen festen Zusatzes der Struktur



erhalten wurden.

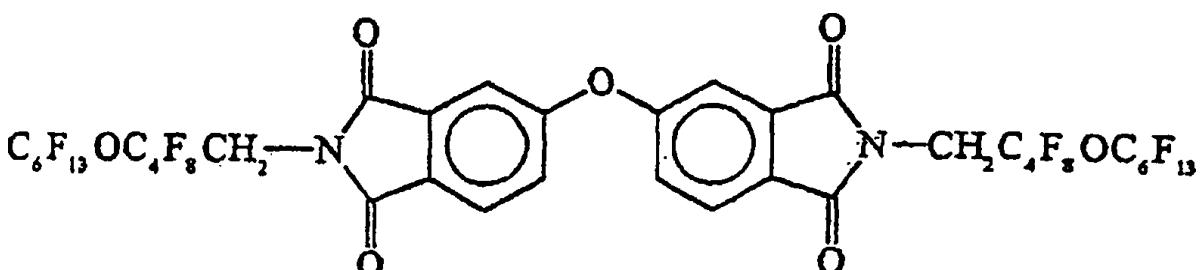
[0054] Mikrofaservliese wurden wie in Bezugsbeispiel 1 und Bezugsbeispiel C1 hergestellt und getestet, außer dass der vorstehend beschriebene Zusatz verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 ausgeführt.

Tabelle 6

	Flächen- gewicht (g/m ²)	effektiver Faserdurch- messer (μm)	Dicke (mm)	Druck- abfall (mm H ₂ O)	Qualitäts- faktor
Beispiel 15	54	7,3	1,0	2,62	0,87
Vergl.-Beispiel C15	61	8,0	1,2	2,73	0,48

Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel C8

[0055] Zu einem gerührten Gemisch von C₆F₁₃OC₄F₈CH₂NH₂ (30,0 g, 0,053L mol, Reinheit 73%) in 80 g N,N-Dimethylformamid in einem 250 ml Kolben wurde bei 63°C innerhalb von 5 Minuten 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (6,17 g, 0,020 mol) gegeben. Nach etwa 40-minütigem Erwärmen war eine klare Lösung entstanden. Diese Lösung wurde auf 117°C erwärmt, und eine kleine Menge des unlöslichen Öls wurde entfernt, und es wurde etwa 17,5 Stunden weiter erwärmt. Die Lösung wurde auf 55°C abgekühlt, während dieser Zeit entstand ein Feststoff. Danach wurden 35 g Essigsäureanhydrid und 25 g Pyridin zugesetzt. Weitere 15 g N,N-Dimethylformamid wurden zugegeben, um die Suspension zu verdünnen und das Rühren zu unterstützen. Das entstandene Gemisch wurde etwa 3 Stunden erwärmt. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert, und der abgetrennte Feststoff wurde mit N,N-Dimethylformamid und danach mit Methanol gewaschen und bei 101 °C getrocknet, wodurch 18,9 g eines hellbeigen festen Zusatzes der Struktur



erhalten wurden.

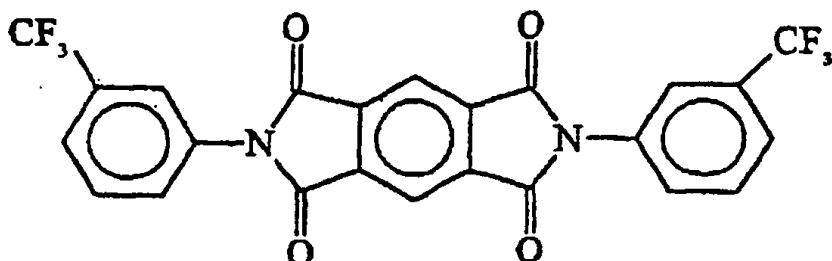
[0056] Mikrofaservliese wurden wie im Bezugsbeispiel 1 und Bezugsbeispiel C1 hergestellt und getestet, außer dass das verwendete Polypropylen ESCORENE PP-3495G, von Exxon Corp. erhältlich, war, die Extrusionstemperatur 240 bis 260°C betrug und der vorstehend genannte Zusatz verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

	Flächen- gewicht (g/m ²)	effektiver Faserdurch- messer (μm)	Dicke (mm)	Druck- abfall (mm H ₂ O)	Qualitäts- faktor
Beispiel 8	59	7,0	1,1	2,78	0,78
Vergl.-Beispiel C8	59	7,0	1,0	2,93	0,40

Beispiel 9 und Vergleichsbeispiel C9

[0057] Zu einer gerührten Lösung von 3-Aminobenzotrifluorid (50,0 g, 0,310 mol) in 200 g N,N-Dimethylformamid in einem 1 Liter Kolben wurde bei 60°C innerhalb von 3 Minuten 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredi-anhydrid (33,8 g, 0,155 mol) gegeben. Es wurde eine Exotherme bis 86°C beobachtet, und die gerührte Lösung wurde 18 Stunden auf 91°C erwärmt. Das Erwärmen wurde reduziert und es entstand eine feste Masse. Dieser Masse wurden 100 g Essigsäureanhydrid, 67 g Pyridin und 100 g N,N-Dimethylformamid zugesetzt. Der Feststoff wurde aufgebrochen, und die entstandene Suspension wurde etwa 3 Stunden unter leichtem Erwärmen gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert, und der Filterkuchen wurde in 350 g N,N-Dimethylformamid erneut gerührt, ein zweites Mal filtriert und mit N,N-Dimethylformamid und danach mit Methanol gewaschen. Der abgetrennte Feststoff wurde bei 104°C getrocknet, wodurch 44,0 g eines schwachgelben festen Zusatzes der Struktur



erhalten wurden.

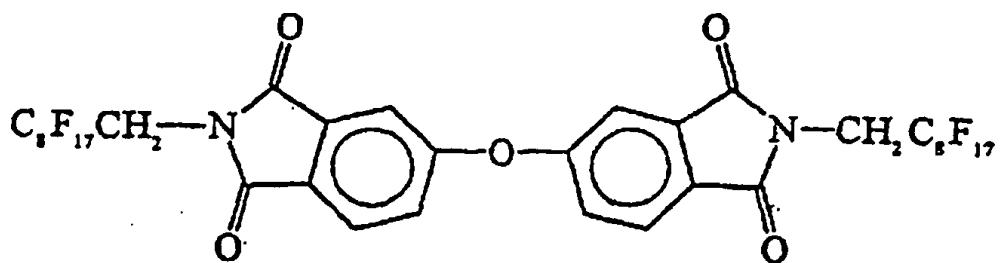
[0058] Mikrofaservliese wurden wie im Bezugsbeispiel 1 und Bezugsbeispiel C1 hergestellt und getestet, außer dass der vorstehend beschriebene Zusatz verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

	Flächen- gewicht (g/m ²)	effektiver Faserdurch- messer (μm)	Dicke (mm)	Druck- abfall (mm H ₂ O)	Qualitäts- faktor
Beispiel 9	54	7,8	1,2	2,11	0,75
Vergl.-Beispiel C9	59	8,0	1,2	2,14	0,36

Beispiele 10 und 11 und Vergleichsbeispiele C10 und C11

[0059] Zu einer gerührten Lösung von Perfluorooctyhnethylamin (22,4 g, 0,050 mol) in 75 g N,N-Dimethylformamid in einem 250 ml Kolben wurde bei 55°C innerhalb von 5 Minuten 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (7,75 g, 0,025 mol) gegeben. Es wurde eine Exotherme bis zu 75°C beobachtet, und die Lösung wurde etwa 16 Stunden auf 92°C erwärmt. Die gebildete Feststoffmasse wurde aufgebrochen, und es wurden 25 g N,N-Dimethylformamid zugesetzt, wodurch eine rührfähige Suspension erhalten wurde. Zu dieser Suspension, die bei 55°C gehalten wurde, wurden 35 g Essigsäureanhydrid und 25 g Pyridin gegeben, und es wurde etwa 2,5 Stunden weiter erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert, mit N,N-Dimethylformamid und danach mit Methanol gewaschen, und der abgetrennte feuchte Feststoff wurde bei 104°C getrocknet, wodurch 22,6 g eines Zusatzes der Struktur



erhalten wurden.

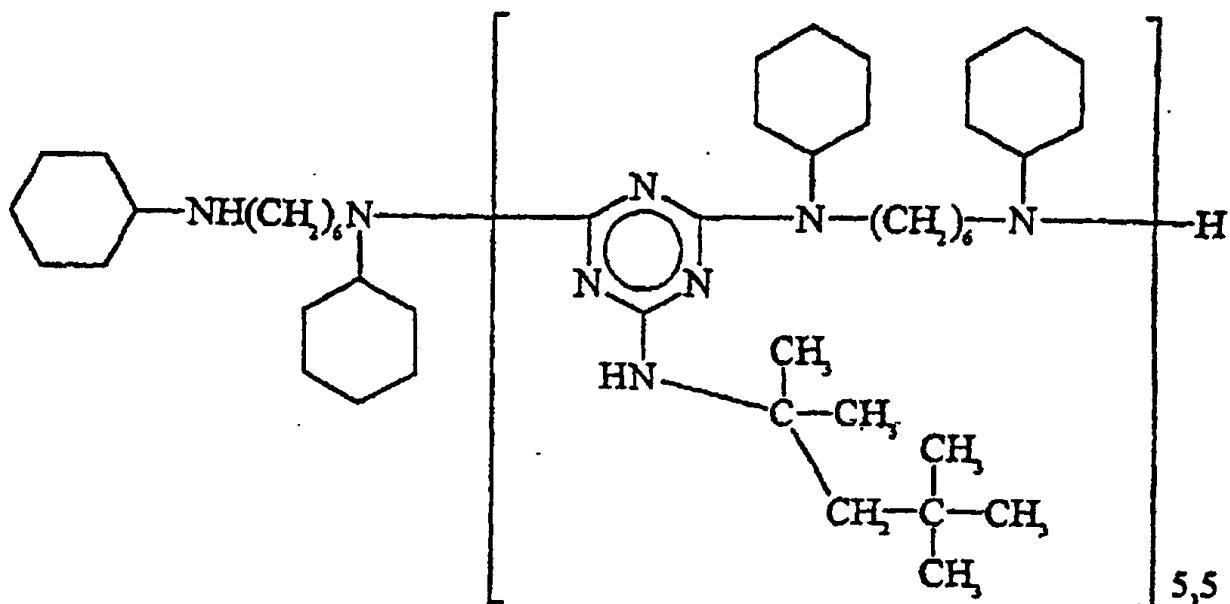
[0060] In Beispiel 10 wurde ein Vlies wie im Bezugsbeispiel 1 hergestellt, außer dass dieser Zusatz verwendet wurde, das verwendete Polypropylen EXCORENE PP-3495G, von Exxon Corp. erhältlich, war und die Extrusionstemperatur 240 bis 260°C betrug. Im Vergleichsbeispiel C10 wurde ein ähnliches Vlies ohne Zusatz hergestellt. Im Beispiel 11 und Vergleichsbeispiel 11 wurden die Vliese von Beispiel 10 und Vergleichsbeispiel C10 wie in Beispiel 3 getempert. Für jedes Vlies wurden das Flächengewicht, der effektive Faserdurchmesser und die Dicke bestimmt, und diese sind in Tabelle 12 aufgeführt. Der Druckabfall und das Eindringen wurden gemessen, und der Qualitätsfaktor wurde bestimmt. Der Druckabfall und der Qualitätsfaktor sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9

	Flächen- gewicht (g/m ²)	effektiver Faserdurch- messer (μm)	Dicke (mm)	Druck- abfall (mm H ₂ O)	Qualitäts- faktor
Beispiel 10	49	8,0	1,1	1,87	0,92
Vergl.-Beispiel C10	52	8,1	1,1	1,91	0,38
Beispiel 11	49	8,0	1,1	1,99	0,80
Vergl.-Beispiel C11	52	8,1	1,1	2,02	0,51

Beispiel 12 und Vergleichsbeispiel C12

[0061] Zuerst wurde N,N'-Di-(cyclohexyl)-hexamethylendiamin wie in US-Patent Nr. 3,519,603 beschrieben hergestellt. Danach wurde 2-(tert-Octylamino)-4,6-dichlor-1,3,5-triazin wie in US-Patent Nr. 4,297,492 beschrieben hergestellt. Schließlich wurde dieses Diamin mit diesem Dichlortriazin umgesetzt, wie es in US-Patent Nr. 4,492,791 beschrieben ist, wodurch eine Verbindung der Struktur



hergestellt wurde.

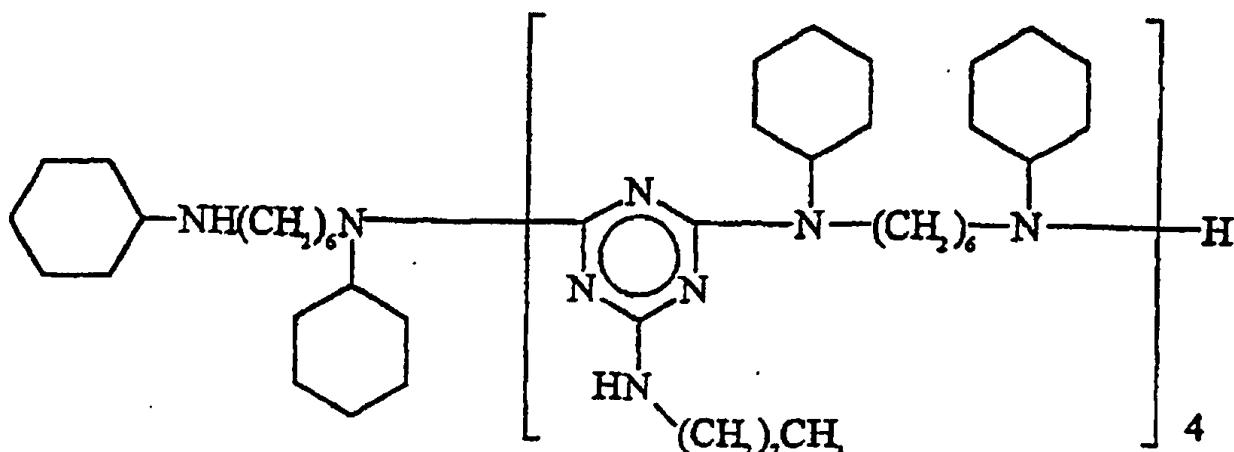
[0062] Mikrofaservliese wurden wie im Bezugsbeispiel 1 und Bezugsbeispiel C1 hergestellt und getestet, außer dass im Beispiel 12 0,5 Gew.-% Zusatz verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10

	Flächen- gewicht (g/m ²)	effektiver Faserdurch- messer (μm)	Dicke (mm)	Druck- abfall (mm H ₂ O)	Qualitäts- faktor
Beispiel 12	57	8,5	1,1	2,26	1,04
Vergl.-Beispiel C12	54	8,6	1,1	2,20	0,77

Beispiel 13 und Vergleichsbeispiel C13

[0063] Nach dem Verfahren von Beispiel 12 wurde ein Triazinprodukt hergestellt, außer dass bei der Herstellung des Dichlortriazin-Zwischenproduktes n-Octylamin anstelle von tert-Octylamin verwendet wurde. Der entstandene Zusatz hatte die Struktur



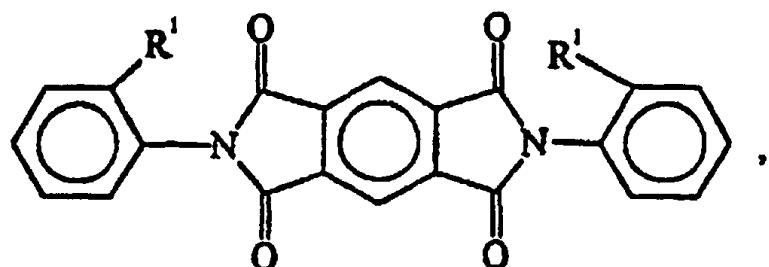
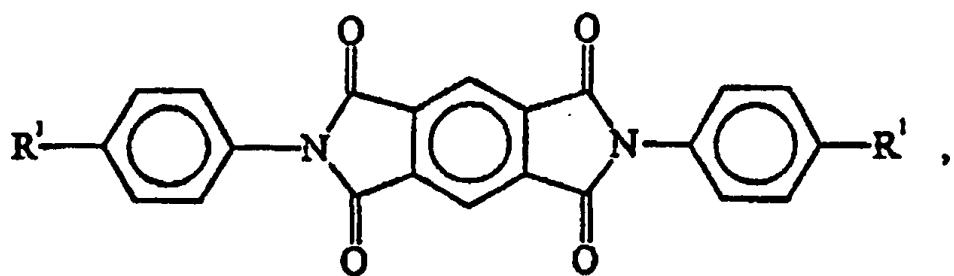
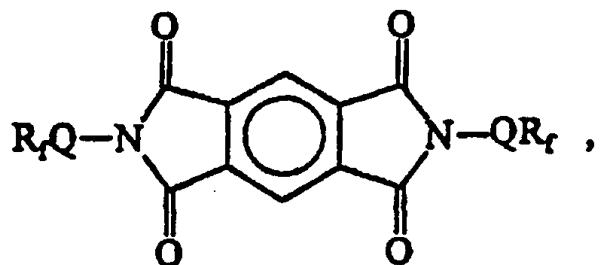
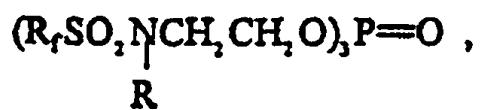
Mikrofaservliese wurden wie im Bezugsbeispiel 1 und Bezugsbeispiel C1 hergestellt und getestet, außer dass in Beispiel 13 0,5 Gew.-% Zusatz verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt.

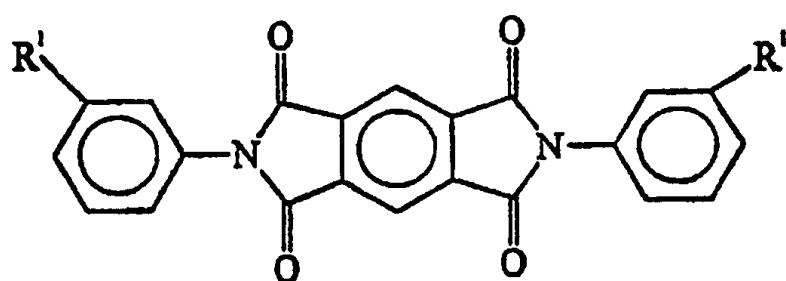
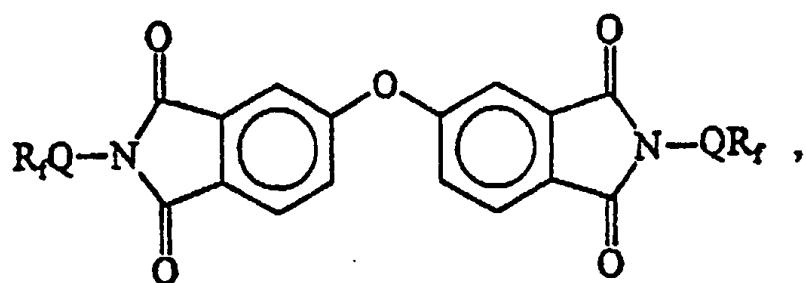
Tabelle 11

	Flächen- gewicht (g/m ²)	effektiver Faserdurch- messer (μm)	Dicke (mm)	Druck- abfall (mm H ₂ O)	Qualitäts- faktor
Beispiel 13	55	10,0	0,9	1,56	1,02
Vergl.-Beispiel C13	54	8,6	1,1	2,20	0,77

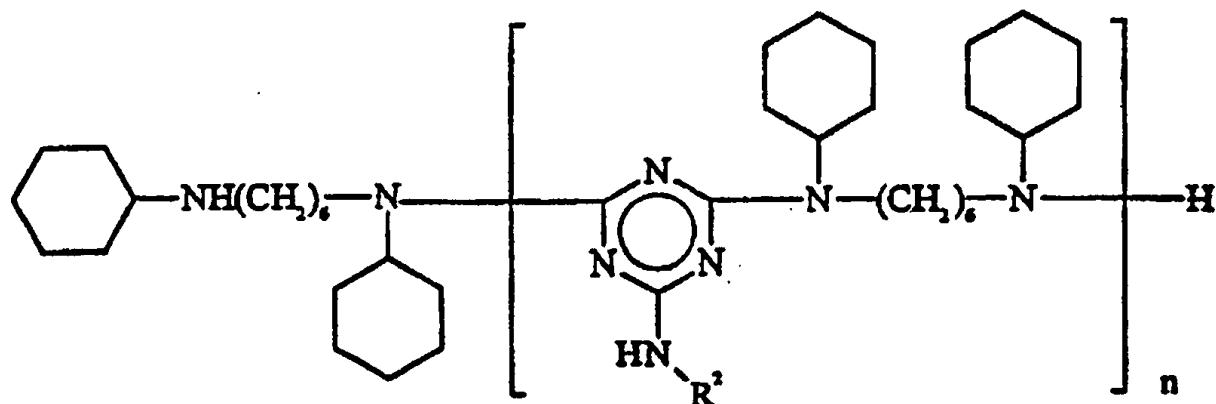
Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch aus einem thermoplastischen Harz und mindestens einer Verbindung oder einem Oligomer, die bzw. das





oder



ist, wobei R_f eine perfluorierte Einheit ist, die in der Kette ein oder mehrere Ethersauerstoffatome enthalten kann, Q ein Brückenrest ist, der aus Alkylenresten mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Sulfonamidogruppen oder Kombinationen davon ausgewählt ist, R ein Alkylrest ist, R^1 ein Perfluoralkylrest ist, R^2 ein Alkylrest ist, der geradkettig oder verzweigt sein kann, und n eine Zahl von 2 bis 40 ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei R_f 3 bis 20 Kohlenstoffatome umfasst.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei R 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfasst.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei R^1 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfasst.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R^2 4 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das thermoplastische Harz ein Polyolefin, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polycarbonat oder Polyester ist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das thermoplastische Harz Polypropylen, Poly-4-methyl-1-penten, Gemische davon oder Copolymeren erzeugt aus mindestens einem von Propylen und 4-Methyl-1-penten ist.
8. Faservlies, umfassend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

DE 696 27 670 T2 2004.04.08

9. Electret-Filtermaterial, umfassend einen Vliesstoff nach Anspruch 8.
10. Atmungsgerät mit einer Filtereinrichtung, umfassend das Electret-Filtermaterial nach Anspruch 9.
11. Fahrzeugbelüftungssystem, wobei die Filtereinrichtung das Electret-Filtermaterial nach Anspruch 9 umfasst.
12. Verfahren zur Herstellung eines fasrigen Electretmaterials, umfassend die Schritte (1) Auftreffen von Wasserstrahlen oder einem Strom von Wassertropfen auf ein Faservlies mit einem ausreichenden Druck, so dass ein Vlies mit einer die Filtration verbessernden Elektretladung bereitgestellt wird , und (2) Trocknen des Vlies.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

