

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102046871 B

(45) 授权公告日 2013.02.13

(21) 申请号 200980120264.8

D04H 3/16 (2012.01)

(22) 申请日 2009.05.04

B01D 39/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

61/058,041 2008.06.02 US

(56) 对比文件

US 5411576 A1, 1995.05.02,

JP 20-081894 A, 2008.04.10,

JP 6-218211 A, 1994.08.09,

US 6156086 A1, 2000.12.05,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.12.01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/042652 2009.05.04

审查员 谭远

(87) PCT申请的公布数据

W02009/148744 EN 2009.12.10

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 李福明 白峰

约翰·M·塞巴斯蒂安

马尔文·E·琼斯

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

D04H 1/4382 (2012.01)

D04H 3/005 (2012.01)

权利要求书 6 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

驻极体料片、驻极体过滤介质和制备驻极体料片的方法

(57) 摘要

本发明公开了驻极体料片,所述驻极体料片包含热塑性树脂和电荷加强添加剂的共混物。所述电荷加强添加剂包括 N- 取代氨基碳环芳香烃材料。由所述共混物制备的所述料片可以为薄膜或非织造纤维料片的形式。非织造微纤维料片可用作过滤介质。

1. 一种驻极体料片,包含:

热塑性树脂;以及

包含 N-取代氨基碳环芳香烃材料的电荷加强添加剂,

其中,所述的热塑性树脂在预期使用的温度下具有大于 $10^{14} \Omega\text{-cm}$ 的直流电电阻率。

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 2 所述的驻极体料片,其中所述料片包括非织造微纤维料片。

4. 根据权利要求 1 所述的驻极体料片,其中所述 N-取代氨基碳环芳香烃材料包含结构

(a):

(a)



其中 Ar 为芳基;

所述基团 R^1 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;

所述基团 R^2 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;并且

每个 G 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基、取代的烷基,或者

$-\text{NR}^3\text{R}^4$, 其中每个 R^3 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基,并且每个 R^4 独立地为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;并且

n 为 5 时, Ar 为苯基, n 为 7 时, Ar 为萘基,或者 n 为 9 时, Ar 为蒽基。

5. 根据权利要求 4 所述的驻极体料片,其中 Ar 为苯基或萘基,

R^1 为氢,并且 R^2 为具有烷基取代基的芳基,其中该烷基取代基包含 1 至 25 个碳原子;

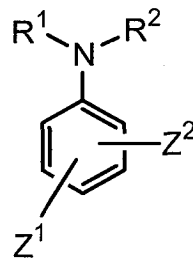
n 等于 5 或 7;并且

至少一个 G 等于 $-\text{NR}^3\text{R}^4$, 其中每个 R^3 为氢,并且每个 R^4 为具有烷基取代基的芳基,所述烷基取代基包含 1 至 25 个碳原子,其余的 G 基团为氢。

6. 根据权利要求 4 所述的驻极体料片,其中所述 N-取代氨基碳环芳香烃材料包含结构

(b):

(b)



其中 Z^1 和 Z^2 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或 $-\text{NR}^3\text{R}^4$, 并且每个 R^3 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基,并且每个 R^4 独立地为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;

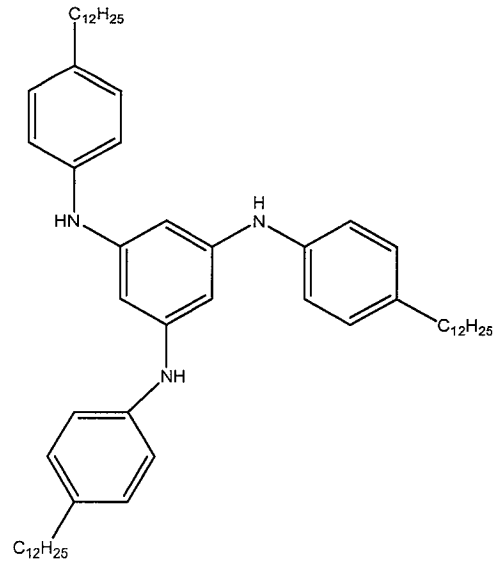
R^1 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;并且

R^2 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基。

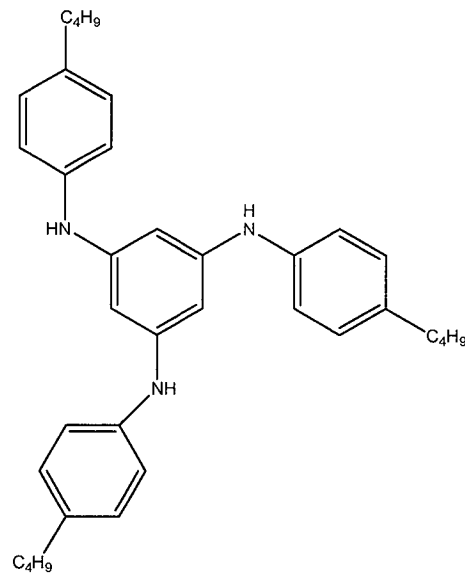
7. 根据权利要求 4 所述的驻极体料片,其中所述 N-取代氨基碳环芳香烃材料包含结构

(c) 至 (f) 或者它们的组合:

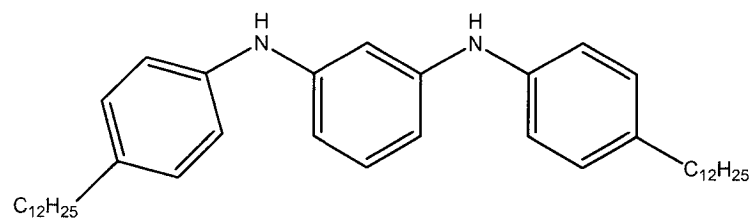
(c)



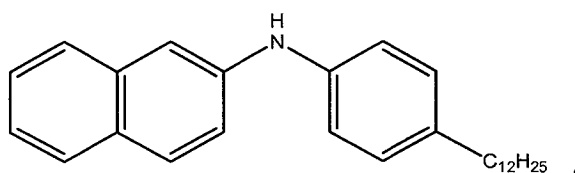
(d)



(e)

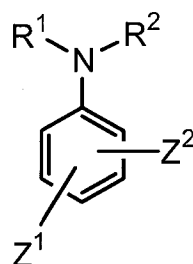


(f)



8. 根据权利要求 3 所述的驻极体料片,其中所述非织造微纤维料片包含:
聚烯烃;聚氯乙烯;聚苯乙烯;聚碳酸酯;或聚酯。
9. 根据权利要求 3 所述的驻极体料片,其中所述非织造微纤维料片包含:
聚丙烯;聚(4-甲基-1-戊烯);丙烯和 4-甲基-1-戊烯的共聚物;或它们的混合物。
10. 根据权利要求 1 所述的驻极体料片,其中所述 N-取代氨基碳环芳香烃材料占所述料片的 0.1 重量%至 5.0 重量%。
11. 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,其中所述电荷通过水充电、或者通过直流电晕处理和水充电的组合而赋予。
12. 一种驻极体过滤介质,包含:
非织造微纤维料片,其包含以下组分的共混物:
热塑性树脂;以及
包含 N-取代氨基碳环芳香烃材料的电荷加强添加剂,
其中,所述的热塑性树脂在预期使用的温度下具有大于 $10^{14} \Omega\text{-cm}$ 的直流电电阻率。
13. 根据权利要求 12 所述的驻极体过滤介质,其中所述 N-取代氨基碳环芳香烃材料包含结构 (a):
- (a)
 $R^1R^2N\text{-Ar}(G)_n$
其中 Ar 为芳基;
所述基团 R^1 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;
所述基团 R^2 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;以及
每个 G 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基、取代的烷基,或者 -NR^3R^4 ,其中每个 R^3 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基,并且每个 R^4 独立地为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;并且
n 为 5 时,Ar 为苯基,n 为 7 时,Ar 为萘基,或者 n 为 9 时,Ar 为蒽基。
14. 根据权利要求 13 所述的驻极体过滤介质,其中 Ar 为苯基或萘基,
 R^1 为氢;
 R^2 为具有烷基取代基的芳基,所述烷基取代基包含 1 至 25 个碳原子;
n 等于 5 或 7;并且
至少一个 G 等于 -NR^3R^4 ,其中每个 R^3 为氢,并且每个 R^4 为具有烷基取代基的芳基,所述烷基取代基包含 1 至 25 个碳原子,其余的 G 基团为氢。
15. 根据权利要求 13 所述的驻极体过滤介质,其中所述 N-取代氨基碳环芳香烃材料包含结构 (b):

(b)



其中 Z^1 和 Z^2 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或 $-NR^3R^4$ ，并且每个 R^3 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基，并且

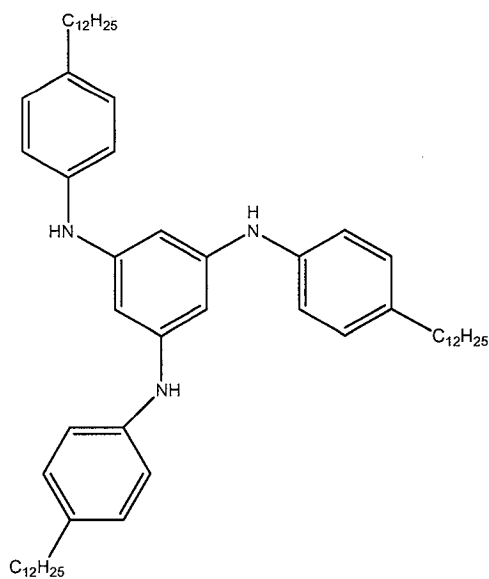
每个 R^4 独立地为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基；

R^1 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基；并且

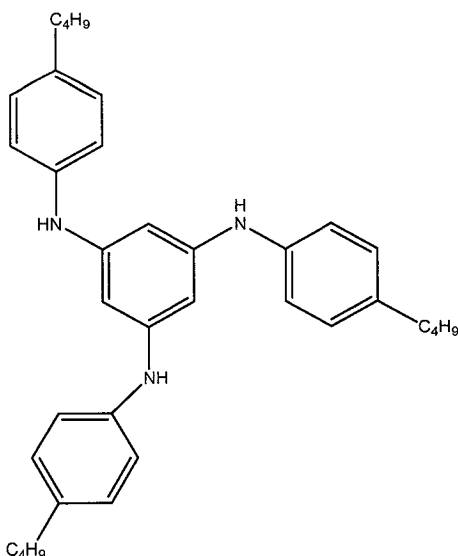
R^2 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基。

16. 根据权利要求 13 所述的驻极体过滤介质，其中所述 N-取代氨基碳环芳香烃材料包含结构 (c) 至 (f) 或者它们的组合：

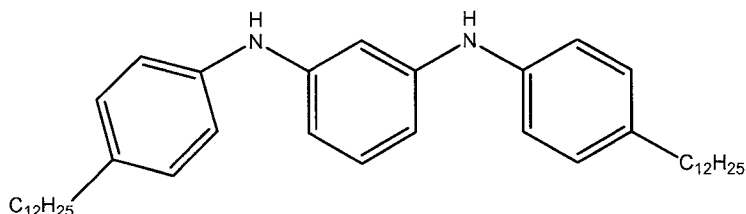
(c)



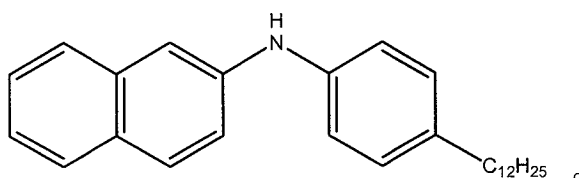
(d)



(e)



(f)



17. 根据权利要求 12 所述的驻极体过滤介质,其中所述非织造微纤维料片包含:聚烯烃;聚氯乙烯;聚苯乙烯;聚碳酸酯;或聚酯。

18. 根据权利要求 12 所述的驻极体过滤介质,其中所述非织造微纤维料片包含:聚丙烯;聚(4-甲基-1-戊烯);丙烯和 4-甲基-1-戊烯的共聚物;或它们的混合物。

19. 根据权利要求 12 所述的驻极体过滤介质,其中所述 N-取代氨基碳环芳香烃材料占所述料片的 0.1 重量%至 5.0 重量%。

20. 根据权利要求 12 所述的驻极体过滤介质,其中所述料片包含电荷,其中所述电荷通过水充电、或者通过直流电晕处理和水充电的组合而赋予。

21. 根据权利要求 20 所述的驻极体过滤介质,其中所述料片具有足以表现出在 6.9 厘米/秒的面速度下通过 QF 衡量为大于或等于 0.3 的过滤性能的静电电荷。

22. 根据权利要求 12 所述的驻极体过滤介质,其中所述过滤介质包括:呼吸器过滤器、

室内通风系统过滤器、车辆通风系统过滤器、空调过滤器、熔炉过滤器、室内空气净化过滤器、真空吸尘器过滤器或计算机磁盘驱动器过滤器。

23. 一种制备驻极体料片的方法,包括:

提供热塑性材料;

提供包含 N- 取代氨基碳环芳香烃材料的电荷加强添加剂;

将所述热塑性材料和所述电荷加强添加剂进行热熔融混合,形成热塑性共混物;

熔喷所述热塑性共混物以形成微纤维料片;以及

对所述料片进行静电充电,

其中,所述的热塑性树脂在预期使用的温度下具有大于 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 的直流电电阻率。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中所述 N- 取代氨基碳环芳香烃材料用结构 (a) 表示:

(a)



其中 Ar 为芳基;

所述基团 R^1 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;

所述基团 R^2 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;并且

每个 G 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基、取代的烷基,或者

$-\text{NR}^3\text{R}^4$, 其中每个 R^3 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基,并且每个 R^4 独立地为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基;并且

n 为 5 时, Ar 为苯基, n 为 7 时, Ar 为萘基, 或者 n 为 9 时, Ar 为蒽基。

25. 根据权利要求 23 所述的方法,其中所述热塑性材料包括:

聚丙烯;聚(4-甲基-1-戊烯);丙烯和 4-甲基-1-戊烯的共聚物;以及它们的混合物。

26. 根据权利要求 23 所述的方法,其中可热熔融加工的所述电荷加强添加剂占所形成的微纤维料片的 0.1 重量%至 5.0 重量%。

驻极体料片、驻极体过滤介质和制备驻极体料片的方法

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,例如非织造热塑性微纤维料片。

[0002] 背景技术

[0003] 驻极体为具有准永久性电荷的电介质材料。驻极体可用于多种器件,包括(例如)粘性薄膜、空气过滤器、过滤面罩和呼吸器,并且可用作诸如麦克风、耳机和静电录音机的电声器件中的静电元件。

[0004] 可以通过将电荷赋予纤维以形成驻极体材料而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。已知在微纤维料片中形成驻极体材料的多种方法。此类方法包括(例如)当熔喷纤维从模孔流出并形成时用带电荷粒子(例如电子或离子)对其进行轰击。其他方法包括(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)使纤维垫带电。最近描述了一种水射流或水滴流以一定压力冲击非织造料片,使得足够提供促进过滤的驻极体电荷方法的方法。

[0005] 发明内容

[0006] 本公开中提出了含有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(例如水充电或直流电晕放电与水充电的组合)容易地带上电荷。

[0007] 在本文所述的一些实施例中,驻极体料片包含热塑性树脂和含有 N- 取代氨基碳环芳香族材料的电荷加强添加剂。驻极体料片可以为非织造纤维料片或甚至为非织造微纤维料片的形式。

[0008] 在本文所述的其他实施例中,驻极体过滤介质包括非织造微纤维料片,该非织造微纤维料片包含热塑性树脂和含有 N- 取代氨基碳环芳香族材料的电荷加强添加剂的共混物。该驻极体过滤器介质可以包括呼吸器过滤器、室内通风系统过滤器、车辆通风系统过滤器、空调过滤器、熔炉过滤器、室内空气净化过滤器、真空吸尘器过滤器或计算机磁盘驱动器过滤器。

[0009] 本发明还公开了制备驻极体料片的方法,所述方法包括:提供热塑性材料;提供包含 N- 取代氨基碳环芳香族材料的电荷加强添加剂;将热塑性材料和电荷加强添加剂进行热熔融混合,形成热塑性共混物;以及通过熔喷该热塑性共混物以形成微纤维料片,并使料片带电。

具体实施方式

[0010] 可用于本公开中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驻极体料片可表现出强于由热塑性树脂单独制备的驻极体料片的性能。可用的电荷加强添加剂包括 N- 取代氨基碳环芳香族材料。

[0011] 驻极体料片可以为多种形式。例如,该料片可以为连续或不连续的膜、或纤维料

片。纤维料片尤其可用于形成过滤介质。在一些实施例中,该料片为非织造微纤维料片。微纤维的平均直径通常为 1 至 100 微米,并且微纤维无需具有圆形横截面。

[0012] 术语“一个”和“所述”可与“至少一个”互换使用,以指一个或多个所描述的元素。

[0013] 术语“烷基”指为烷烃基团的一价基团,所述烷烃是饱和烃。所述烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,通常具有 1 至 20 个碳原子。在一些实施例中,所述烷基包含 1 至 18 个、1 至 12 个、1 至 10 个、1 至 8 个、1 至 6 个、或 1 至 4 个碳原子。烷基的例子包括但不限于甲基、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。

[0014] 术语“烯基”指为烯烃基团的一价基团,所述烯烃为具有至少一个碳-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 至 20 个碳原子。在一些实施例中,烯基包含 2 至 18、2 至 12、2 至 10、4 至 10、4 至 8、2 至 8、2 至 6 或 2 至 4 个碳原子。示例性烯基包括乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。

[0015] 术语“炔基”指为炔烃基团的一价基团,所述炔烃是含有至少一个碳-碳三键的烃。炔基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且通常含有 2 至 20 个碳原子。在一些实施例中,炔基含有 2 至 18、2 至 12、2 至 10、4 至 10、4 至 8、2 至 8、2 至 6 或 2 至 4 个碳原子。示例性的炔基包括乙炔基、正丙炔基和正丁炔基。

[0016] 术语“杂烷基”是指含有杂原子的烷基。这些杂原子可以是悬垂原子(例如卤素,如氟、氯、溴或碘)或链原子,如氮、氧或硫。杂烷基的一个例子为聚烷氧基,例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 。

[0017] 术语“取代的烷基”是指含有沿烃主链的取代基的烷基。这些取代基可以为烷基、杂烷基或芳基。取代的烷基的一个例子为苜基。

[0018] 术语“芳基”是指芳香族碳环基团,该基团包含 1 至 5 个可连接或稠合的环。芳基可以被烷基或杂烷基取代。芳基的例子包括苯基、萘基和蒽基。

[0019] 术语“N-取代氨基碳环芳香族”是指碳环基团,即其中环状结构只包含碳和氢原子的环状基团,该基团包含 1 至 5 个环,所述环可以连接或稠合并可以被至少一个取代氨基取代。取代氨基为 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 类型的基团,其中基团 R^1 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基,基团 R^2 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基。

[0020] 术语“聚合物”和“聚合物材料”是指由一种单体制得的诸如均聚物之类的材料,或是指由两种或更多种单体制得的诸如共聚物、三元共聚物等之类的材料。同样,术语“聚合”是指制备聚合物材料的工艺,所述聚合材料可以是均聚物、共聚物、三元共聚物等。术语“共聚物”和“共聚物材料”是指由至少两种单体制得的聚合物材料。

[0021] 术语“室温”和“环境温度”可互换使用,意指 20°C 至 25°C 范围内的温度。

[0022] 如本文所用,术语“可热熔融加工”是指组合物可以通过例如加热和施压由固体转化为粘性流体。应该能够对该组合物进行热熔融加工,而不引起组合物发生显著化学转化、降解或无法用于预期应用。

[0023] 除非另外指明,否则用于说明书和权利要求书中的所有表示特征尺寸、数量和物理性质的数字应被理解为在一切情况下均受术语“约”修饰。因此,除非有相反的指示,否则所述数值是近似值,这些近似值可以根据所期望的性质采用本文所公开的教导变化。

[0024] 可用于本发明中的热塑性树脂包括在成型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,此类树脂在预期使用的温度下具有大于 $10^{14} \Omega\text{-cm}$ 的 DC(直流电)电阻率。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;以及全氟化的聚合物和共聚物。特别可用的材料包括聚丙烯、聚(4-甲基-1-戊烯)、它们的混合物或由丙烯和 4-甲基-1-戊烯中的至少一者形成的共聚物。

[0025] 电荷加强添加剂为 N-取代氨基碳环芳香族材料。通常电荷加强添加剂都是热稳定的,这使得它们适用于可热熔融加工的组合物。N-取代氨基碳环芳香族材料通常用式 I 表示:

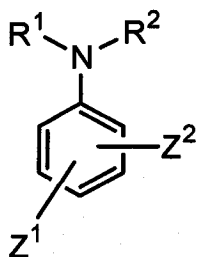


[0027] 式 I

[0028] 其中 Ar 为芳基,基团 R^1 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基,基团 R^2 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基, n 为表示 N-取代氨基芳基上的取代基位置数量的整数,G 表示 N-取代氨基芳基上的取代基,每个 G 可以独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基、取代的烷基,或 -NR^3R^4 ,其中 R^3 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基,基团 R^4 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基。在一些实施例中,式 I 的 Ar 为苯基,并且 n 为 5。在其他实施例中,式 I 的 Ar 为萘基,并且 n 为 7。在其他实施例中,式 I 的 Ar 为蒽基,并且 n 为 9。

[0029] 一类可用的 N-取代氨基碳环芳香族材料为用式 II 表示的材料,其中 Z^1 和 Z^2 独立地为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或 -NR^3R^4 ,其中 R^3 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基,基团 R^4 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基。基团 R^1 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基,基团 R^2 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基。基团 Z^1 和 Z^2 可以位于碳环芳香族环上的任何位置,但通常相对于取代氨基位于 3, 5 位置。

[0030]

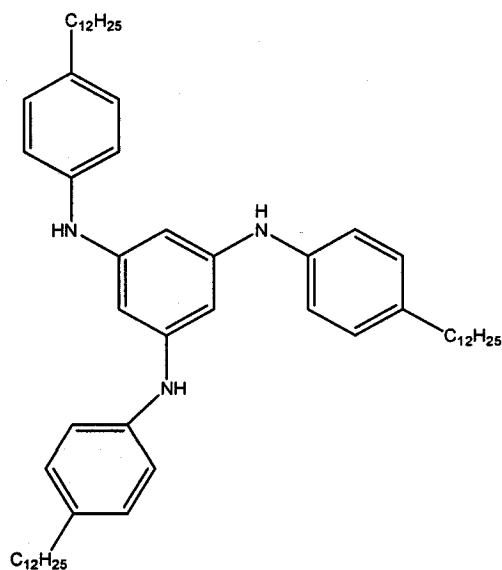


[0031] 式 II

[0032] 一类合适的电荷加强添加剂包括用式 II 表示的材料,其包括(例如)基团 Z^1 和 Z^2 为位于芳香族环的 3 和 5 位置处的 -NR^3R^4 基的材料,其中 R^3 为氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基,基团 R^4 为烷基、烯基、炔基、芳基、杂烷基或取代的烷基。在某些情况下,芳香族环上的取代基是对称的,意指基团 -NR^3R^4 和 Z^1 以及 Z^2 (如果存在的话)中的每一个都是相同的。在一些实施例中, R^1 为氢, R^2 为芳基。通常 R^2 为取代的芳基,其中取代基为具有 1 至 25 个碳原子的烷基。在一些实施例中, R^2 为被具有 1 至 4 个碳原子的烷基取代的苯基。在其他实施例中, R^2 为被具有 5 至 25 个碳原子或 10 至 25 个碳原子或甚至 12 至 25 个碳原子的烷基取代的苯基。在这些实施例的某一些中, Z^1 和 Z^2 为 -NR^3R^4 基,其中 R^3 与 R^1

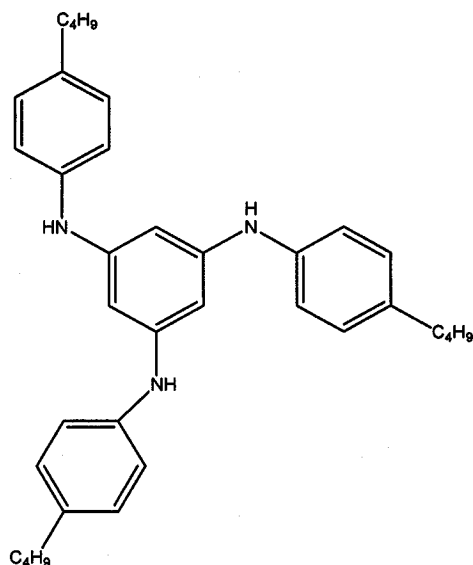
相同, R^4 与 R^2 相同。两种此类电荷加强添加剂的例子如以下式 III 和式 IV 所示:

[0033]



[0034] 式 III

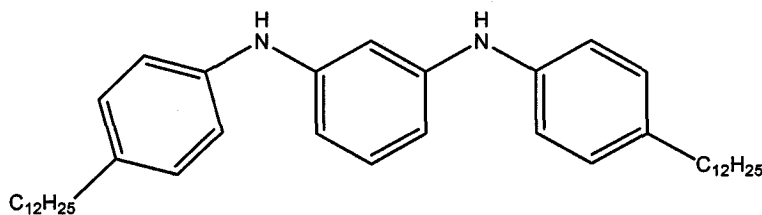
[0035]



[0036] 式 IV

[0037] 另一类合适的电荷加强添加剂包括用式 II 表示的材料, 其包括 (例如) 基团 Z^1 为氢, 基团 Z^2 为 $-NR^3R^4$ 的那些材料, 其中 R^1 和 R^3 为氢, R^2 和 R^4 为芳基。通常 R^2 和 R^4 为取代的芳基, 其中取代基为具有 1 至 25 个碳原子的烷基。在一些实施例中, R^2 和 R^4 为被具有 1 至 4 个碳原子的烷基取代的苯基。在其他实施例中, R^2 和 R^4 为被具有 5 至 25 个碳原子或 10 至 25 个碳原子或甚至 12 至 25 个碳原子的烷基取代的苯基。此类电荷加强添加剂的例子如以下式 V 所示:

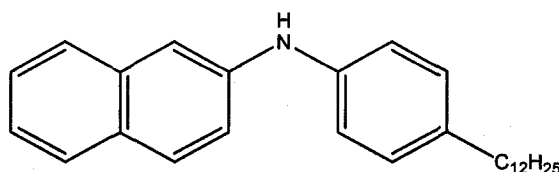
[0038]



[0039] 式 V

[0040] 另一类可用的用式 I 表示的 N-取代氨基碳环芳香族材料为 Ar 为萘环、n 为 7、每个 G 为氢、R¹ 为氢并且 R² 为芳基的那些材料。通常 R² 为取代的芳基，其中取代基为具有 1 至 25 个碳原子的烷基。在一些实施例中，R² 为被具有 5 至 25 个碳原子或 10 至 25 个碳原子或甚至 12 至 25 个碳原子的烷基取代的苯基。此类电荷加强添加剂的例子如以下式 VI 所示：

[0041]



[0042] 式 VI

[0043] 通常存在于热塑性树脂和电荷加强添加剂共混物中的电荷加强添加剂的量在共混物总重量的 0.1 至 5 重量%范围内。在一些实施例中，存在的电荷加强添加剂的量在 0.1 至 3 重量%或 0.25 至 2 重量%的范围内。

[0044] 热塑性树脂和电荷加强添加剂的共混物可通过熟知的方法制备。通常使用熔融挤出技术对共混物进行加工，所以可应用间歇工艺将该共混物预混成粒料，或者可应用连续工艺在挤出机中混合热塑性树脂和电荷加强添加剂。在采用连续工艺时，热塑性树脂和电荷加强添加剂可以固体的形式进行预混合、或独立地添加至挤出机并使之以熔化的状态混合。

[0045] 可用于形成预混合粒料的熔融混合器的例子包括提供分散混合、分布混合或者分散混合和分布混合两者组合的那些混合器。间歇方法的例子包括使用布拉本达仪器 (BRABENDER) (例如可从 C. W. Brabender Instruments, Inc. (South Hackensack, NJ) 商购获得的布拉本达制备中心 (BRABENDER PREP CENTER)) 或班伯里 (BANBURY) 内混式与辊轧式设备 (例如可得自 Farrel Co. (Ansonia, CT) 的设备) 的那些方法。间歇混合后，可以立即淬灭生成的混合物并将其保存于混合物熔融温度以下的温度以进行后续加工。

[0046] 连续方法的例子包括单螺杆挤出、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。连续方法可以包括使用分布元件 (例如空穴传递混合器 (例如可从 RAPRA Technology, Ltd. (Shrewsbury, England) 商购获得的 CTM)) 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，例如 MADDOCK 混合元件或 SAXTON 混合元件) 两者。

[0047] 可用于挤压通过间歇工艺制备的预混合粒料的挤出机的例子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。

[0048] 可将热塑性树脂和电荷加强添加剂的挤出共混物浇注或涂覆成薄膜或薄板,或可使用已知的技术将热塑性树脂和电荷加强添加剂的挤出共混物熔喷成非织造纤维料片。熔喷的非织造微纤维料片尤其可用作过滤介质。

[0049] 熔喷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),或针对此目的,可用作家用和工业空调、空气净化器、真空吸尘器、医用空气管路过滤器和车辆与通用设备(例如计算机、计算机磁盘驱动器和电子设备)的空气调节系统。在应用于呼吸器时,驻极体过滤器可以为模制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。

[0050] 可用于本发明中的熔喷微纤维可按照 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. 4364 of 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) 的文章中所描述的方法进行制备。

[0051] 可用于纤维驻极体过滤器的熔喷微纤维通常具有约 3 至 30 微米的有效纤维直径, 在一些实施例中为约 7 至 15 微米, 这些有效纤维直径是根据 Davies, C. N., "The Separation of Airborne Dust and Particles," *Institution of Mechanical Engineers*, London, Proceedings 1B, 1952 (Davies, C. N., 气载粉尘和粒子的分离, 机械工程师协会 (London) 会志 1B 辑, 1952 年) 中示出的方法计算得出。

[0052] 短纤维还可以存在于该料片中。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。优选存在不超过约 90 重量%的短纤维, 更优选不超过约 70 重量%。含有短纤维的料片的例子在美国专利 No. 4, 118, 531 (Hauser) 中公开。

[0053] 料片中还可以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约料片内容物体积的约 80%。颗粒填充料片的例子在(例如)美国专利 No. 3, 971, 373 (Braun)、美国专利 No. 4, 100, 324 (Anderson) 和美国专利 No. 4, 429, 001 (Kolpin 等人) 中有所描述。

[0054] 可以将多种任选的添加剂与热塑性组合物共混, 包括(例如) 颜料、UV 稳定剂、抗氧化剂以及它们的组合。另外, 可根据需要添加其他类型的电荷加强添加剂, 但前提条件是它们不会妨碍 N- 取代氨基碳环芳香族材料的功能。

[0055] 根据本发明制备的驻极体过滤器介质通常具有在约 10 至 500g/m² 范围内的基重, 并且在一些实施例中为约 10 至 100g/m²。在制造熔喷微纤维料片的过程中, 可以通过(例如) 改变收集器的速度或模具通量来控制基重。过滤介质的厚度通常为约 0.25 至 20 毫米, 并且在一些实施例中为约 0.5 至 2 毫米。过滤元件中通常使用多层纤维驻极体料片。纤维驻极体料片的固体性通常为约 1% 至 25%, 更通常为约 3% 至 10%。固体性是确定料片固体比率的无单位参数。一般来讲, 本公开的方法可提供在整个料片中具有大致均匀的电荷分布的驻极体料片, 而不管料片的基重、厚度或介质的固体性如何。驻极体过滤器介质和制备其的树脂不应经过可能增加其电导率的任何不必要处理, 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。

[0056] 驻极体料片可在其形成时带上电荷,或者该体料片可在其形成后带上电荷。在驻极体过滤器介质中,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,包括水充电。也可以使用直流电晕放电与水充电的组合。

[0057] 合适的直流电晕放电工艺的例子在美国专利 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 No. 4, 215, 682 (Davis 等人)、美国专利 No. 4, 375, 718 (Wadsworth 等人)、美国专利 No. 5, 401, 446 (Wadsworth 等人)、美国专利 No. 4, 588, 537 (Klaase 等人) 和美国专利 No. 4, 592, 815 (Nakao) 中有所描述。

[0058] 通过水射流或水滴流足以为料片提供促进过滤的驻极体电荷的压力冲击料片来进行料片的水充电。实现最佳结果的必需压力根据以下因素的不同而发生变化:使用的喷涂器的类型、形成料片的聚合物的类型、加入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,例如直流电晕表面处理。一般来讲,压力在约 10 至 500psi (69 至 3450kPa) 范围内为宜。

[0059] 水射流或水滴流可以由任何合适的喷雾装置提供。可用于水力缠结纤维的设备通常可在本发明的方法中使用,但实施水充电操作的压力较实施水缠绕操作通常所用的压力为低。应理解水充电包括在美国专利 No. 5, 496, 507 (Angadjivand) 中所描述的方法和使用流体润湿和去湿工艺赋予驻极体电荷的其他各种衍生方法,如在例如日本专利申请 JP 2002161467 (Horiguchi)、日本专利申请 JP 2002173866 (Takeda)、日本专利申请 JP2002115177 (Takeda)、日本专利申请 JP 2002339232 (Takeda)、日本专利申请 JP 2002161471 (Takeda)、日本专利 No. 3, 780, 916 (Takeda)、日本专利申请 JP 2002115178 (Takeda)、日本专利申请 JP 2003013359 (Horiguchi)、美国专利 No. 6, 969, 484 (Horiguchi)、美国专利 No. 6, 454, 986 (Eitzman)、日本专利申请 JP 2004060110 (Masumori)、日本专利申请 JP 2005131485 (Kodama) 和日本专利申请 JP 2005131484 (Kodama) 中所描述的那样。

[0060] 为了评估过滤性能,已开发了多种过滤测试方案。这些测试包括使用标准测试用气溶胶(例如邻苯二酸二辛酯(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:

$$[0061] \quad QF = -\ln(\% \text{ Pen}/100) / \Delta P,$$

[0062] 其中 \ln 代表自然对数。较高的 QF 值表明过滤性能较好,而减小的 QF 值与过滤性能降低密切相关。测定这些值的详细方法在实例部分展示。通常,本公开的过滤介质在 6.9 厘米/秒的面速度下测得 QF 值为大于或等于 0.3。

[0063] 实例

[0064] 这些实例仅用于示例性目的,并且无意于限制所附权利要求的范围。除非另外指明,否则实例以及说明书其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所用溶剂和其他试剂均得自 Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)。

[0065] 缩写表

[0066]

缩写或商品名称	说明
电荷加强添加剂-1	1,3,5-三(4-n-十二烷基苯胺基)苯, 其合成示于合成实例部分 SE-1 中。
电荷加强添加剂-2	1,3,5-三(4-n-丁基苯胺基)苯, 其合成示于合成实例部分 SE-2 中。
电荷加强添加剂-3	1,3-双(4-n-十二烷基苯胺基)苯, 其合成示于合成实例部分 SE-3 中。
电荷加强添加剂-4	β -(4-n-十二烷基苯胺基)萘, 其合成示于合成实例部分 SE-4 中。
PP-1	等级 1 的聚丙烯树脂 ESCORENE PP 3746G, 可从 Exxon-Mobil Corporation (Irving, TX) 商购获得。
PP-2	等级 2 的聚丙烯树脂 TOTAL PP3960, 可从 Total Petrochemicals USA Inc. (Houston, TX) 商购获得。

[0067] 测试方法

[0068] 过滤测试

[0069] 测试样品的 DOP 气溶胶渗透百分率 (% Pen) 和压降 (ΔP), 并计算品质因数 (QF)。使用自动过滤器测试仪 AFT 型号 8127 (Automated Filter Tester AFT Model 8127) (得自 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) 作为测试用气溶胶, 并使用 MKS 压力传感器测量整个过滤器的压降 (ΔP (mm H₂O 柱))。上游浓度为 100mg/m³ 的 DOP 气溶胶具有标称的单分散 0.3 微米质量中位直径。迫使气溶胶以校准的 42.5 升 / 分钟 (6.9cm/s 的面速度) 的流速通过过滤器介质样品, 同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器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)。对每种材料而言, 均在 BMF 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。

[0070] 使用 % Pen 和 ΔP 由下列公式计算 QF:[0071] $QF = -\ln(\% Pen/100) / \Delta P,$

[0072] 其中 ln 代表自然对数。较高的 QF 值表明过滤性能较好, 而减小的 QF 值与过滤性能降低密切相关。

[0073] 元素分析:

[0074] 通过用 LECO 932 CHNS 元素分析仪 (LECO Corp, St. Joseph, MI) 燃烧分析元素分析样品的碳、氢和氮的重量百分比。将样品分成一式三份进行分析。另外采用磺胺甲噻啉标准进行检查校正。示出了各个单独的分析结果以及计算的平均值和标准偏差。

[0075] 热稳定性分析:

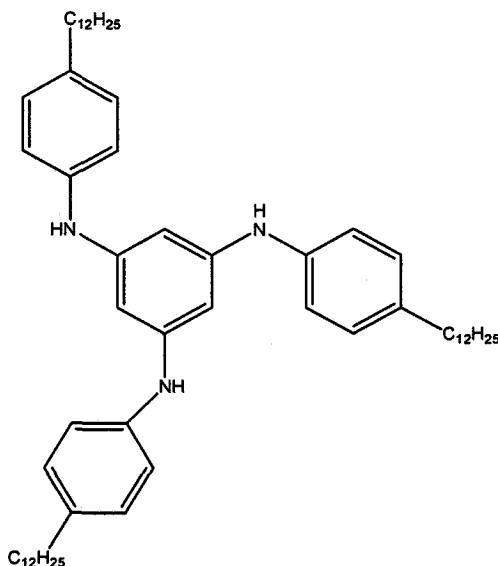
[0076] 使用得自 TA Instruments (New Castle, Delaware) 的 2950 型热重分析仪 (TGA) (Thermogravimetric Analyzer (TGA) Model 2950) 测定电荷加强添加剂样品的热稳定性。将大约 5-10 毫克的材料放置于 TGA 中, 并在空气环境下以 10°C / 分钟的速率将其从室温加

热至 500℃,同时测量重量损失。结果用发生 2%重量损失时的温度展示。

[0077] 合成实例

[0078] 合成实例 SE-1:制备电荷加强添加剂-1

[0079]

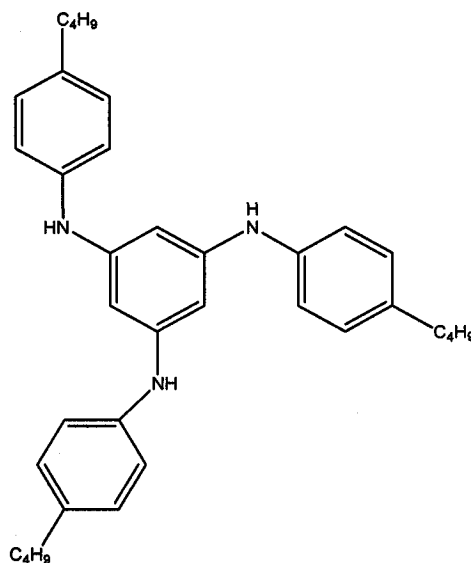


[0080] 电荷加强添加剂-1

[0081] 在配有磁性搅棒的三颈圆底烧瓶中放入间苯三酚脱水物 (6.63g, 97%)、4-十二烷基苯胺 (36.40g, 97%) 和碘 (0.13g, 99%) 及甲苯 (30ml)。在烧瓶上装上 Dean-Stark 捕集器和冷凝器之后,在不断搅拌的情况下将其在 130℃下加热 12 小时。让反应混合物的温度冷却至约 60℃ (混合物为粘滞液体) 之后,将其缓慢倾注到 200ml 的乙醇中,以产生沉淀。通过过滤获得粉红色固体状沉淀。在 50℃和真空 (27mmHg) 下干燥过夜后,用乙醇 (每次 150ml) 进行两次再结晶,获得浅粉红色粉末状的电荷加强添加剂-1 (31.0g, 产率 87.8%)。获得以下元素分析和 ¹H 核磁共振光谱的结果:元素分析:(计算值:C, 84.15; H, 10.95; N, 4.91; 实测值:C, 84.28; H, 10.86, N, 4.85); ¹H NMR (400MHz CDCl₃) δ 7.07 (d, J = 8.32Hz, 6H), 7.02 (d, J = 8.32Hz, 6H), 6.21 (s, 3H), 5.51 (s, 3H), 2.53 (t, J = 7.6Hz, 6H), 1.65-1.50 (m, 6H), 1.28-1.15 (m, 54H), 0.88 (t, J = 7.6Hz, 9H)。用上文所述的热稳定性测试方法测量热稳定性。结果示于下面的表 1 中。

[0082] 合成实例 SE-2:制备电荷加强添加剂-2

[0083]

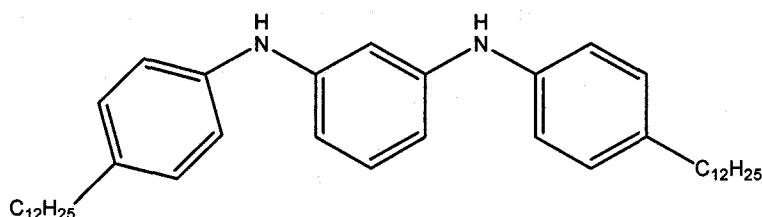


[0084] 电荷加强添加剂-2

[0085] 在配有磁性搅棒的三颈圆底烧瓶中放入间苯三酚脱水物 (20.00g, 97%)、4-丁基苯胺 (73.63g, 97%) 和碘 (0.40g, 99%)。在烧瓶上装上 Dean-Stark 捕集器和冷凝器之后, 在不断搅拌的情况下将其在 150°C 下加热 20 小时。让反应混合物的温度冷却至约 60°C (混合物为粘滞液体) 之后, 将其缓慢倾注到 200ml 的乙醇中, 以产生沉淀。通过过滤获得粉红色固体状沉淀。在 50°C 和真空 (27mmHg) 下干燥过夜后, 用乙醇进行再结晶, 获得浅粉红色粉末状的电荷加强添加剂 -2 (42.0g, 产率 67.5%)。获得以下元素分析和 ¹H 核磁共振光谱的结果: 元素分析: (计算值: C, 83.19; H, 8.73; N, 8.08; 实测值: C, 83.08; H, 8.79, N, 8.00); ¹H NMR (400MHz CDCl₃) δ 7.08 (d, J = 8.24Hz, 6H), 7.02 (d, J = 8.24Hz, 6H), 6.21 (s, 3H), 5.51 (s, 3H), 2.55 (t, J = 7.6Hz, 6H), 1.65-1.53 (m, 6H), 1.40-1.30 (m, 6H), 0.93 (t, J = 7.60Hz, 9H)。用上文所述的热稳定性测试方法测量热稳定性。结果示于下面的表 1 中。

[0086] 合成实例 SE-3: 制备电荷加强添加剂-3

[0087]



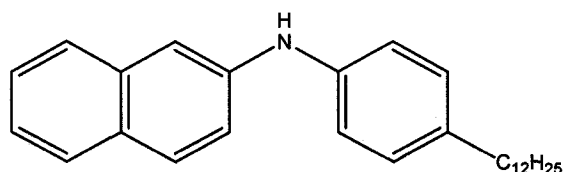
[0088] 电荷加强添加剂-3

[0089] 在配有磁性搅棒的三颈圆底烧瓶中放入间苯二酚 (5.83g, 98%)、4-十二烷基苯胺 (30.00g, 97%) 和碘 (0.15g, 99%)。在烧瓶上装上冷凝器, 通过用 N₂ 吹扫去除空气, 然后将烧瓶放入油浴中。将油加热, 当混合物变成液体时, 启动磁力搅拌器。在不断搅拌的情况下将混合物在 190°C 下加热 24 小时。反应混合物在冷却至室温的过程中硬化, 在烧瓶中加入乙醇 (60ml)。将烧瓶重新加热至使混合物沸腾 5 分钟。将所得的溶液放入冰箱中过夜, 通过过滤获得深红色固体。通过溶解于丙酮 (100ml) 中并添加活性炭 (2.0g) 移除污点。通过使其通过硅胶 (70 至 150 目, 可从 Alfa Aesar 商购获得) 用色谱法及洗脱溶剂二氯甲烷进一步纯化这样处理过的固体。用旋转蒸发器去除溶剂并在 50°C 和真空 (27mmHg) 下将

固体干燥过夜,获得淡白色粉末状的纯产物(6.50g,产率20.6%)。获得以下元素分析和¹H核磁共振光谱的结果:元素分析:(计算值:C,84.50;H,10.81;N,4.69;实测值:C,84.64;H,10.52,N,4.69);¹H NMR(400MHz CDCl₃) δ 7.10-7.05(m,5H),7.02(d,J = 8.36Hz,4H),6.67(s,1H),6.55(d,J = 8.0Hz,2H),5.58(bs,2H),2.54(t,J = 7.84Hz,4H),1.65-1.50(m,4H),1.40-1.20(m,36H),0.93(t,J = 7.84Hz,6H)。用上文所述的热稳定性测试方法测量热稳定性。结果示于下面的表1中。

[0090] 合成实例 SE-4:制备电荷加强添加剂-4

[0091]



[0092] 电荷加强添加剂-4

[0093] 在配有磁性搅棒的三颈圆底烧瓶中放入 β-萘酚(20.60g)、4-十二烷基苯胺(35.00g,97%)和碘(0.50g,99%)。在烧瓶上装上冷凝器,通过用 N₂ 吹扫去除空气,然后将烧瓶放入油浴中。将油加热,当混合物变成液体时启动磁力搅拌器。在不断搅拌的情况下将混合物在 190°C 下加热 48 小时。反应混合物在冷却至室温的过程中硬化,然后在烧瓶中加入乙醇(100ml)。将烧瓶加热至使混合物沸腾 5 分钟。将所得的溶液放入冰箱中过夜,通过过滤获得深灰色固体。在 50°C 和真空(27mmHg)下干燥过夜后,用乙醇(80ml)进行再结晶,获得灰绿色粉末状的电荷加强添加剂-4(19.6g,产率39%)。获得以下元素分析和¹H核磁共振光谱的结果:元素分析:(计算值:C,86.76;H,9.62;N,3.61;实测值:C,86.32;H,9.45,N,3.59);¹H NMR(400MHz CDCl₃) δ 7.72(d,J = 8.88Hz,2H),7.62(d,J = 8.24Hz,1H),7.40-7.35(m,2H),7.30-7.24(m,1H),7.20-7.08(m,5H),5.77(s,1H),2.58(t,J = 7.04Hz,2H),1.70-1.50(m,2H),1.35-1.20(m,18H),0.93(t,J = 7.04Hz,3H)。用上文所述的热稳定性测试方法测量热稳定性。结果示于下面的表1中。

[0094] 表1

[0095]

电荷加强添加剂	2%的重量损失时的温度 (°C)
1	371
2	324
3	222
4	268

[0096] 实例 1-11 和比较例 C1-C6

[0097] 每个实例和比较例都按照下述步骤进行。这些实例的数据示于表2和表3中。

[0098] 步骤 A:制备微纤维料片:

[0099] 对每个实例而言,选择上述电荷加强添加剂之一(电荷加强添加剂1、2、3或4)并将其以表2中示出的浓度与2个等级的聚丙烯之一干混,并将共混物挤出,如 Van A. Wente 的“Superfine Thermoplastic Fibers,”Industrial Engineering Chemistry,

vol. 48, pp. 1342-1346 (《超细热塑性纤维》, 工业工程化学, 第 48 卷, 第 1342-1346 页) 和 Naval Research Laboratory Report 111437 (Apr. 15, 1954) 中所述。挤出温度的范围为约 250°C 至 300°C, 挤出机为布拉本达 (BRABENDER) 锥形双螺杆挤出机 (可从 Brabender Instruments, Inc. 商购获得), 其运行速率为约 2.5 至 3kg/小时 (5-7lb/h)。该模具宽 25.4cm (10in), 每厘米具有 10 个模孔 (每英寸具有 25 个模孔)。形成的熔喷微纤维 (BMF) 料片具有 49 至 97g/m² 的基重、7.3 至 14.1 微米的有效纤维直径以及约 0.71 至 1.55 毫米的厚度。

[0100] 相似地, 对于每个比较例而言, 也用相同等级的聚丙烯作为相应的实例料片制备 BMF 料片, 但没有添加电荷加强添加剂。表 2 汇总了每个实例的具体料片特性。

[0101] 步骤 B: 制备驻极体:

[0102] 通过两种驻极体充电方法中的一种使在上述步骤 A 中制备的每个 BMF 料片带电: 水充电, 或电晕预处理与水充电的组合。表 2 汇总了每种样品使用的具体充电方法。

[0103] 充电方法 1- 水充电:

[0104] 从喷嘴不断产生电导率小于 5 μ S/cm 的高纯水的细小喷雾, 工作水压为 896 千帕 (130psig), 流速为约 1.4 升/分钟。多孔传送带以大约 10 厘米/秒的速度将步骤 A 中制备的选定 BMF 料片传送穿过水喷雾, 与此同时真空驱使水从下方从该料片穿过。将每个 BMF 料片两次运送穿过水充电器 (每个侧面依次穿过一次), 然后在过滤器测试前使其彻底干燥过夜。

[0105] 充电方法 2- 电晕预处理和水充电:

[0106] 通过直流电晕放电对在上述步骤 A 中制备的选定 BMF 料片进行预处理。通过以约 3 厘米/秒的速率将料片传送通过电晕刷形源下方的接地表面而完成电晕预处理, 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。然后如充电方法 1 所述通过水充电使 BMF 料片带电。

[0107] 过滤性能:

[0108] 将在上述步骤 B 中制备的每个充电样品切成 1 米的节段。测试每个节段的 DOP 气溶胶渗透百分率 (% Pen) 和压降 (ΔP), 并按照上述测试方法中描述的方法计算品质因数 (QF)。下面的表 3 中列出了用 % Pen、 ΔP 和 QF 表示的这些结果。

[0109] 表 2

[0110]

实例	电荷加强添加剂实例	充电方法	树脂等级	添加剂浓度 (重量%)	有效纤维直径 (μ m)	密实度 (%)	基重 (g/m ²)	厚度 (mm)
1	2	1	PP1	1	14.1	6.9	97	1.55
2	2	1	PP1	1	13.9	7.7	50	0.71

[0111]

3	1	1	PP1	1	12.0	7.4	49	0.74
4	1	1	PP1	1	10.3	6.0	52	0.97
C1	无	1	PP1	0	7.6	5.3	55	1.16
5	1	1	PP2	0.75	7.4	5.0	59	1.30
C2	无	1	PP2	0	7.6	5.7	59	1.13
6	1	2	PP2	0.75	7.4	5.0	59	1.30
C3	无	2	PP2	0	7.6	5.3	59	1.30
7	1	1	PP1	0.75	9.4	5.7	56	1.08
C4	无	1	PP1	0	7.8	5.9	53	0.99
8	1	1	PP2	0.75	10.2	6.9	60	0.97
C5	无	1	PP2	0	7.7	6.0	60	1.11
9	4	1	PP1	1	8.9	6.0	52	0.97
10	4	1	PP1	0.5	7.7	6.0	52	0.97
11	3	1	PP1	0.5	7.5	6.2	50	0.89
C6	无	1	PP1	0	7.3	5.9	57	1.08

[0112] 表 3

[0113]

实例	充电方法	%Pen	ΔP (mm H ₂ O 柱)	QF
1	1	9.39	1.2	1.99
2	1	31.68	0.56	2.07
3	1	13.10	0.78	2.61
4	1	6.17	1.06	2.64
C1	1	36.90	2.2	0.45
5	1	0.75	2.33	2.12
C2	1	52.82	2.07	0.31
6	2	1.52	2.32	1.83
C3	2	21.05	2.37	0.67
7	1	8.94	1.25	1.94
C4	1	21.85	1.83	0.83
8	1	3.67	1.50	2.22
C5	1	17.10	1.88	0.94
9	1	36.23	1.33	0.76
10	1	33.88	1.65	0.66
11	1	11.14	2.03	1.08
C6	1	43.48	1.82	0.46