

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 964**

51 Int. Cl.:

<b>B29C 47/00</b>	(2006.01)
<b>B01D 39/16</b>	(2006.01)
<b>B03C 3/30</b>	(2006.01)
<b>B03C 3/64</b>	(2006.01)
<b>B03C 7/00</b>	(2006.01)
<b>D06M 10/02</b>	(2006.01)
<b>D06M 10/06</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2010 PCT/US2010/029175**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2010 WO10114826**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10759286 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2429794**

54 Título: **Fluoración remota de bandas de filtro fibrosas**

30 Prioridad:

**03.04.2009 US 418290**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.04.2018**

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY  
(100.0%)  
3M Center, Post Office Box 33427  
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**KIRK, SETH M.,;  
JONES, MARVIN E.,;  
PACHUTA, STEVEN J.,;  
CHEN, ANDREW W.,;  
KLINZING, WILLIAM P., y  
SAGER, PATRICK J.,**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 661 964 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Fluoración remota de bandas de filtro fibrosas

5 La presente invención se refiere a un nuevo método de fluoración de una banda fibrosa no tejida. El método utiliza productos de plasma que contienen flúor creados a partir de un plasma formado en una ubicación remota desde un punto en donde los átomos de flúor son transferidos a la banda fibrosa. Las bandas fluoradas según la presente invención pueden también someterse a carga eléctrica de modo que pueden ser usadas posteriormente como filtros electret.

10 **Antecedentes**

Los artículos electret — es decir, artículos dieléctricos que presentan al menos una carga eléctrica cuasi-permanente — son conocidos por mostrar buenas propiedades de filtración. Los artículos se han diseñado con una amplia variedad de construcciones pero, para fines de filtración de aire, los artículos suelen adoptar la forma de una banda fibrosa polimérica de material no tejido. Un ejemplo de este tipo de productos son los filtros para hornos de la marca Filtrete™ vendidos por la empresa 3M. Los filtros electret poliméricos no tejidos también se utilizan en dispositivos individuales de protección respiratoria — véanse, por ejemplo, las patentes US-5.307.796, concedida a Kronzer y col., US-5.804.295, concedida a Braun y col., y US-6.216.693, concedida a Rekow y col.

20 Se han utilizado diversos métodos para fabricar electrets, incluido el bombardeo con partículas eléctricas/fibra (US-4.215.682, concedida a Kubik y col.), carga de corona con corriente continua “CC” (ver, US-Re.30.782 y US-32.171, van Turnhout y US-4.592.815, concedida a Nakao), carga hidráulica (ver, US-5.496.507, US-6.119.691, US-6.375.886, y US-6.783.574, concedida a Angadjivand y col., US-6.406.657, concedida a Eitzman y col., y US-6.743.464, concedida a Insley y col.), y mediante la exposición a líquidos polares (US-6.454.986, concedida a Eitzman y col.). La carga eléctrica que se imparte al artículo dieléctrico es eficaz en la mejora de la captura de partículas.

25 Durante el uso, los filtros electret con frecuencia se cargan con partículas y contaminantes que interfieren con las capacidades de filtración del filtro electret. Los aerosoles líquidos, por ejemplo, los aerosoles especialmente oleosos, pueden hacer que los filtros electret pierdan su capacidad de filtración mejorada por electret (ver, US-6.627.563, concedida a Huberty).

30 Se han desarrollado numerosos métodos para contrarrestar dicha pérdida de eficacia de filtración. Un método incluye añadir capas adicionales de banda polimérica no tejida al filtro. Este método, sin embargo, puede aumentar la caída de presión a través del filtro electret y puede aumentar su peso y volumen. Cuando se utiliza el filtro electret en un dispositivo individual de protección respiratoria, dichos inconvenientes pueden ser especialmente problemáticos. Una mayor caída de presión, por ejemplo, da lugar a una mayor resistencia a la respiración, haciendo que llevar el respirador resulte más incómodo.

35 Otro método para mejorar la resistencia a aerosoles de niebla oleosa incluye añadir un aditivo fluoroquímico procesable en estado fundido tal como un aditivo fluoroquímico de oxazolidinona, un aditivo fluoroquímico de piperazina, o un alcano perfluorado, al polímero durante la creación del artículo fibroso polimérico —véanse, por ejemplo, US-5.025.052 y US-5.099.026, concedida a Crater y col. Y US-5.411.576 y US-5.472.481, concedida a Jones y col. Los aditivos fluoroquímicos son procesables en estado fundido, es decir, que prácticamente no experimentan degradación en las condiciones de procesamiento en estado fundido que se utilizan para formar las fibras en la banda de electret - ver también la patente US-5.908.598, concedida a Rousseau y col. Además de un método de procesamiento en fundido, también se han fabricado electrets fluorados introduciendo un artículo polimérico en una atmósfera que comprende una especie que contiene flúor y un gas inerte, y aplicando posteriormente una descarga eléctrica para modificar la química superficial del artículo polimérico. La descarga eléctrica puede estar en forma de un plasma tal como una descarga corona AC. El proceso de fluoración con plasma hace que los átomos de flúor estén presentes sobre la superficie del artículo polimérico. El artículo polimérico fluorado se puede cargar eléctricamente usando, por ejemplo, las técnicas de hidrocarga anteriormente descritas. El proceso de fluoración con plasma se describe en numerosas patentes estadounidenses concedidas a Jones/Lyons y col.: US-6.397.458, US-6.398.847, US-6.409.806, US-6.432.175, US-6.562.112, US-6.660.210, y US-6.808.551. Otras publicaciones que describen las técnicas de fluoración incluyen: US-6.419.871, US-6.238.466, US-6.214.094, US-6.213.122, US-5.908.598, US-4.557.945, US-4.508.781, y US-4.264.750; las publicaciones estadounidenses US-2003/0134515 A1 y US-2002/0174869 A1; y la publicación internacional WO 01/07144. La patente US-7.244.291, concedida a Spartz y col., y US-7.244.292, concedida a Kirk y col., describen artículos electret fluorados que presentan estabilidad térmica mejorada.

40 La patente US-5.147.678, concedida a la Universidad de Ontario Occidental describe el uso de plasmas remotos para modificar las superficies de artículos poliméricos. Los tratamientos de plasma remotos son diferentes de los tratamientos de plasma directos ya que la muestra de superficie se coloca lejos de una región de creación de plasma. La ubicación remota hace que la muestra quede expuesta solo a las especies de plasma con vida más larga, que son capaces de alcanzar la muestra, a diferencia de un mayor intervalo de especies que están presentes en un proceso de plasma directo. Para incorporar nitrógeno y oxígeno a una superficie de polímero se utilizan plasmas remotos de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, y O<sub>2</sub>.

La patente US-6.197.234, concedida a Conte SA, describe los usos de un plasma remoto de nitrógeno para tratar polvos o artículos poliméricos y describe introducir  $\text{NF}_3$ , corriente arriba o corriente abajo de la zona de plasma, para aumentar “la anti-humectabilidad de un cuerpo”.

5 Inagaki, de la Universidad de Shizuoka en Japón, es autor de varias publicaciones en las que se describe el uso de fuentes remotas de plasma para crear superficies de polímero modificadas. Un artículo Inagaki (N. Inagaki, S. Tasaka, y S. Shimada, *J. APPL. POLIM. SCI.* **79**, 808-815 (2001)) describe modificación de la superficie de película de PET mediante un plasma de argón, y analiza la modificación de superficie creada en función de la distancia desde la “zona de plasma de argón”. El análisis de superficie indicado pone de manifiesto oxígeno añadido a la superficie de PET  
10 tratado en el plasma, pero menos oxígeno añadido a la superficie tratada mediante plasma remoto. Otro artículo de Inagaki (Y. W. Park, N. Inagaki, *J. APPL. POLYM. SCI.* v. 93, págs. 1012-1020 (2004)) describe la modificación de superficie de películas de polímero fluoradas utilizando plasmas remotos alimentados con Ar,  $\text{H}_2$ , y  $\text{O}_2$ . Sobre tres sustratos de fluoropolímero diferentes (PTFE, ETFE, y PVDF), estos tratamientos con plasma remoto redujeron la concentración de flúor de superficie y aumentaron la concentración de oxígeno de superficie.

15 Una serie de patentes y publicaciones adicionales describen dispositivos y métodos de plasma, incluida la fluoración con plasma remoto— véanse, por ejemplo, las patentes US-5.147.678, US-6.197.234, US-6.477.980, US-6.649.222, US-6.819.096, US-7.005.845, US-7.161.112, US-7.245.084, US-7.445.695, y US-7.468.494. Por ejemplo, US-6.649.222 B1 describe un método de fabricación de un sustrato fluorado. US-2006/0062914 A1 describe un aparato y un método de tratamiento de superficie de un sustrato con gas reactivo activado. El documento de publicación de patente estadounidense 2007/0028944 A1 describe un método de uso de  $\text{NF}_3$  y plasma remoto para retirar depósitos superficiales. El documento de publicación internacional WO03/051969A2 describe un tratamiento con plasma para fluorar artículos porosos. Las siguientes publicaciones no relacionadas con patentes también describen técnicas con plasma remoto: Renate Foerch y col. *Oxidation of Polyethylene Surfaces by Remote Plasma Discharge: A Comparison Study with Alternative Oxidation Methods*, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A: POLYMER CHEMISTRY, v. 28, págs. 193-204 (1990); N. Inagaki y col., *Comparative Studies on Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate) by Remote and Direct Argon Plasmas*, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, v. 79, págs. 808-815 (2001); y Brigitte Mutel, *Polymer Functionalization and Thin Film Deposition by Remote Cold Nitrogen Plasma Process*, JOURNAL OF ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY, v. 22, págs. 1035-1055 (2008).

30 **Sumario de la invención**

Aunque existen diversos documentos que describen el uso de descarga de técnicas de descarga de plasma remoto para fluorar diversos artículos, no existe una técnica conocida para utilizar un plasma remoto para proporcionar átomos de flúor a la superficie de una banda no tejida que contiene fibras poliméricas. Se han suministrado átomos de flúor a bandas fibrosas utilizando plasmas creados en presencia de la banda no tejida. No se esperaba, sin embargo, que se pudieran crear átomos de flúor en una ubicación remota y después suministrarlos a una red fibrosa a través de un conducto y un medio de distribución que permitiría que los átomos de flúor permanezcan en estado reactivo durante un tiempo suficientemente largo como para penetrar en los poros de las bandas de modo que los átomos de flúor se distribuyan sobre las superficies de fibra en el interior y exterior de la banda no tejida. Los solicitantes han podido demostrar que puede producirse una adecuada fluoración utilizando una fuente de plasma remoto para obtener el producto resultante, después de cargarlo eléctricamente, demostrando una buena eficacia de filtración en un entorno de niebla oleosa. Se puede conseguir dicha buena eficacia incluso después de un envejecimiento térmico.

45 La presente invención proporciona un nuevo método de fabricación de una banda fibrosa fluorada, método que comprende: proporcionar una banda no tejida que contiene fibras poliméricas; crear un plasma que contiene átomos de flúor en una primera ubicación; y poner en contacto la banda no tejida con productos del plasma en una segunda ubicación alejada de la primera ubicación para permitir que los átomos de flúor sean transferidos a superficies de las fibras poliméricas, en donde los productos de plasma se distribuyen a la banda no tejida en una cámara alejada de la primera ubicación a través de un colector mediante un conducto.

50 La presente invención también proporciona un nuevo método de fabricación de un electret fibroso no tejido, método que comprende: fluorar una banda no tejida en una cámara, con productos de plasma procedentes de un plasma que se había creado en una primera ubicación alejada de la cámara en la que se produce la fluoración, en donde los productos de plasma son distribuidos a la banda no tejida en una cámara alejada de la primera ubicación a través de un colector mediante un conducto, en donde la banda no tejida contiene fibras poliméricas que tienen una resistividad volumétrica de  $10^{14}$  ohm·cm o superior a temperatura ambiente; y; cargar eléctricamente la banda fibrosa no tejida fluorada.

55 Se describe además un nuevo artículo electret que comprende una banda no tejida que comprende fibras obtenidas por soplado por fusión que contienen polipropilenglicol y que tienen átomos de flúor sobre la superficie de las fibras obtenidas por soplado por fusión en la banda de modo que (a) un % atómico de flúor es superior a 40 %, y (b) una relación de ToF-SIMS  $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}^+$  a  $\text{C}_2\text{F}_5^+$  es superior a 0,3 y a una línea RFT de umbral de fluoración remota para el % de flúor atómico.

60 Las técnicas de fluoración de banda convencionales han presentado problemas en cuanto a la creación y mantenimiento de un plasma uniforme a lo largo de un área extensa. La uniformidad de la descarga es sensible a variaciones en la separación de los electrodos, variaciones en el flujo del gas del proceso, y las variaciones en las

características físicas del producto que está tratando. La sensibilidad de la descarga a dichos factores aumenta a medida que aumenta el tamaño de la descarga. Utilizando el método de la invención, sin embargo, se utiliza un plasma para crear especies que contienen átomos de flúor reactivos, pero la zona en la que se crea el plasma se separa de la zona en la que la banda queda expuesta a los productos de plasma. Esta separación de las zonas de reacción de plasma y de tratamiento de banda permite un mayor control del proceso, permitiendo la optimización independiente de dos procesos de reacción. Una ventaja de separar espacialmente la creación de plasma de la reacción de banda es que la uniformidad deseada del tratamiento suministrado está influenciada principalmente por la distribución de los productos de plasma y no por la distribución eléctrica de la descarga de plasma. Cuando el plasma se aleja de la ubicación de la transferencia de átomos de flúor, se puede ampliar la ventana del proceso de fabricación puesto que la banda no tejida no interfiere con la formación de plasma.

Otra ventaja de la presente invención es que se pueden usar niveles mayores de potencia en la reacción de plasma, permitiendo una disociación más completa de los gases de alimentación que contienen flúor. En métodos conocidos de fluoración con plasma de bandas fibrosas, los mayores niveles de potencia necesarios para la completa disociación del gas reactivo son más difíciles de obtener en un área de electrodo grande. No hay riesgo de lesiones de la banda cuando no está presente en el lugar donde se produce el plasma.

La presente invención también es ventajosa ya que permite utilizar  $\text{NF}_3$  en lugar de gas flúor ( $\text{F}_2$ ) o fluorocarbonos como el  $\text{C}_3\text{F}_8$ . Los solicitantes han descubierto sorprendentemente que no se incorpora nitrógeno en la banda no tejida cuando se utiliza  $\text{NF}_3$  como material de partida para producir el plasma. Evitar fluorocarbonos es especialmente ventajoso ya que sus depósitos no necesitan ser limpiados o retirados del equipo de fluoración con plasma o de la banda fluorada.

Los artículos de la presente invención presentan una diferente relación de  $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}^+$  a  $\text{C}_2\text{F}_5^+$  en comparación con bandas fibrosas similares fluoradas localmente. La relación de  $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}^+$  a  $\text{C}_2\text{F}_5^+$  es mayor en bandas no tejidas de la presente invención para un % de flúor atómico dado. Esta relación se puede distinguir de los artículos utilizando una línea de umbral de fluoración remota descrita a continuación. Las bandas no tejidas producidas según la presente invención tendrán una relación  $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}^+:\text{C}_2\text{F}_5^+$  por encima de la línea de fluoración local. Los artículos de la invención pueden tener una relación tan alta que es superior a una línea umbral de fluoración remota RFT1, e incluso puede ser superior a una línea de fluoración remota RFT2, e incluso superior a una línea umbral de fluoración remota RFT3. Por lo tanto, la relación  $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}^+:\text{C}_2\text{F}_5^+$  que se manifiesta con un análisis ToF-SIMS es considerablemente diferente de la relación proporcionada en la fluoración local, especialmente superior a niveles de % flúor atómico de 40 %, o superior, más especialmente por encima de aproximadamente 42 % de flúor atómico. Las bandas no tejidas de la presente invención que presentan dicho contenido en flúor han podido mostrar una buena eficacia después del envejecimiento en condiciones aceleradas.

## Glosario

“comprende (o que comprende)” significa su definición como es habitual en terminología de patentes, es un término abierto que por lo general es sinónimo de “incluye”, “que tiene”, o “que contiene”. Aunque “comprende”, “incluye”, “tiene”, y “que contiene” y variaciones de los mismos son términos abiertos de uso común, la presente invención también se puede describir usando términos más concretos tales como “consiste esencialmente de”, que es un término semiabierto ya que excluye solamente aquellas cosas o elementos que tendrían un efecto perjudicial sobre el artículo fluorado, el electret fluorado, o su método de fabricación;

“electret” significa un artículo dieléctrico que presenta al menos una carga eléctrica cuasi-permanente;

“carga eléctrica” significa que existe una separación de cargas;

“átomos de flúor” significa flúor atómico y/o cualquier fragmente molecular o molécula que contiene flúor;

“fluorado” o “fluorar” significa situar átomos de flúor sobre la superficie de un artículo;

“colector” significa un dispositivo o combinación de partes que distribuyen un fluido;

“no tejido” significa una estructura o parte de una estructura en la que las fibras u otros componentes estructurales se mantienen juntos por medios que no son de tejido;

“plasma” significa un gas ionizado;

“productos de plasma” o “productos del plasma” significa fragmentos moleculares (y combinaciones de los mismos) de las moléculas sometidas al plasma;

“polímero” significa un material que contiene unidades químicas que se repiten, dispuestas de forma regular o irregular;

“polimérico” y “plástico” significan cada uno un material que incluye principalmente uno o más polímeros y también puede contener otros ingredientes;

“remoto con respecto a” significa en distinto lugar — es decir, con diferente ubicación;

“banda” significa una estructura que es significativamente mayor en dos dimensiones que en una tercera y que es permeable al aire.

5

### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista esquemática de un método de fabricación de una banda electret fluorada fibrosa no tejida.

10 La Fig. 2 es una ilustración esquemática de un aparato **10** para fabricar una banda **22** fluorada fibrosa no tejida fluorada según la presente invención.

La Fig. 3 es una vista en perspectiva frontal de una máscara **30** respiratoria desechable que puede usar el medio filtrante electret según la presente invención.

15

La Fig. 4 es una sección transversal del cuerpo **32** de la máscara ilustrada en la Fig. 3, que muestra la capa **40** de filtro electret fibroso fluorado.

20 La Fig. 5 es una sección transversal parcial de un sistema utilizado para fabricar una banda **55** fibrosa no tejida adecuada para su uso con la presente invención.

La Fig. 6 ilustra espectros ToF-SIMS de bandas de microfibras sopladas (BMF) de polipropileno fluoradas remotamente.

La Fig. 7 es un gráfico de la relación SIMS  $C_3F_4H^+$  a  $C_2F_5^+$  a % de flúor atómico.

25

### Descripción detallada de realizaciones preferidas

La Fig. 1 ilustra un ejemplo de etapas que se pueden usar para fabricar una banda no tejida fibrosa que tiene átomos de flúor sobre la superficie de las fibras. Para crear dicho producto, se puede crear un plasma en una ubicación alejada de la cámara de suministro de átomos de flúor. El plasma se usa para crear una especie reactiva que contiene átomos de flúor. Como se ilustra, la zona en la que se crea el plasma se separa de la zona en la que la banda no tejida se trata con productos de plasma. La reacción de separación de plasma de la zona de tratamiento de banda permite un mayor control del proceso. Puede haber una optimización independiente de las etapas de generación de reactivo y tratamiento de banda. La generación de especies reactivas y la reacción se pueden optimizar independientemente. La cámara de suministro de flúor también permite mejorar la capacidad de desarrollo de un área robustamente grande para un tratamiento uniforme de bandas no tejidas por parte de los productos de plasma fluorados. El plasma puede ser generado mediante fuentes de plasma remotas, incluidas máquinas Litmas® de Advanced Energy Industries, Inc., Fort Collins, Colorado. Entre los ejemplos de dispositivos de plasma remotos adecuados de Advanced Energy figuran los productos de fuente de plasma remoto Litmas® RPS1501 y 3001. Estos productos son adecuados para suministrar especies de gas reactivas y por lo tanto se pueden utilizar para crear productos de plasma que contienen átomo de flúor según la presente invención. Otras fuentes fiables para crear especies de gas de flúor incluyen máquinas de plasma Astron® de MKS Instruments Inc. Una vez creado el plasma, los productos de plasma se pueden suministrar a la cámara de tratamiento mediante un conducto. La cámara de tratamiento preferiblemente es una cámara evacuada en la que se coloca la banda no tejida a tratar. Los productos de plasma que contienen la especie reactiva entran en la cámara produciéndose una reacción rápida con la banda no tejida. En el punto donde se produce la fluoración, ya no hay destello de plasma — es decir, hay fragmentos moleculares y combinaciones de dichos fragmentos, de origen en el plasma, pero no el propio plasma. La banda fluorada puede ser retirada entonces de la cámara y sometida a continuación a una etapa de carga de electret para crear una banda fibrosa no tejida de electret fluorada. La carga eléctrica de la banda fibrosa no tejida se puede producir utilizando numerosas técnicas conocidas descritas a continuación.

La Fig. 2 ilustra esquemáticamente un ejemplo de un sistema **10** de fluoración de plasma que comprende la cámara **12** de tratamiento y una fuente **14** de plasma. Dentro de la cámara **12** de tratamiento hay un medio **16** de distribución de los productos de plasma, preferiblemente de forma homogénea y uniforme por la cara de la banda. Dicho medio **16** puede incluir una barra de pulverización o cabezal de pulverización, u otro colector tal como un conducto que contiene una serie de orificios **18** o una ranura o ranuras, una placa de ducha, una serie de dos o tres dimensiones de aberturas, o cualquier otro equipo adecuado que haga que los productos de plasma sean suministrados de forma adecuada o uniformemente distribuidos a través de la cara de la banda. De forma típica, el medio de distribución está separado de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 centímetros de la banda. El medio de distribución atraviesa la banda en dirección normal a la dirección de transporte de banda. Los productos de plasma se pueden suministrar a la cámara **12** a aproximadamente, por ejemplo,  $3\text{ cm}^3$  por minuto por centímetro (cm/minuto/cm) de longitud de colector a aproximadamente 400 cc/min/cm. Los productos de plasma se suministran desde la fuente **14** de plasma al medio **16** de distribución mediante un conducto **20**. El conducto **20** puede ser una simple tubería o una serie de tuberías y codos que permitan de forma eficaz suministrar los productos de plasma al interior **12** de la cámara. El medio de distribución puede estar formado de modo que tenga una serie de aberturas, que es una ranura, hasta aproximadamente una abertura cada 8 cm de área cerrada entre aberturas. El medio de suministro se puede formar de modo que tenga

65

aproximadamente de 0,1 a 1,5 unidades de área de entrada al área total de la salida o salidas. El medio de distribución puede estar hecho de diversos materiales adecuados para ser empleados en el entorno del producto de plasma. Dichos materiales son de forma típica térmicamente estables y no corrosivos y pueden estar hechos de aluminio, acero inoxidable, níquel, fluoropolímeros, u otros materiales adecuados para resistir el ambiente y permitir el suministro de los productos de plasma en la cámara reactiva. Preferiblemente se asocia un sistema de vacío con la cámara **12** para eliminar moléculas de la cámara de modo que los productos de plasma reaccionen de forma más eficaz con la banda **22** no tejida. Los colectores de succión pueden estar dispuestos en una o más ubicaciones en la cámara **12** de vacío para controlar además el flujo del producto de plasma en la cámara **12**. Para dirigir el flujo a través de la banda, el colector de succión puede estar dispuesto en la proximidad de la parte expuesta de la banda, en un lado opuesto del colector de distribución del producto de plasma. La banda **22** de fluoración puede realizarse mediante operación en lote suministrando un rodillo **24** de la banda al interior **26** de la cámara. La banda **22** puede desenrollarse desde el primer rodillo **24** sobre un segundo rodillo **28** mientras se suministran los productos de plasma desde la fuente **14** de plasma al interior **26** de la cámara mediante el conducto **20** y el medio **16** de distribución. El área de banda expuesta sometida a impacto con producto de plasma entre los rodillos puede ser de aproximadamente 0,02 a 10 metros cuadrados ( $m^2$ ), de forma más típica, de 0,1 a 0,5  $m^2$ . La velocidad de la banda puede ser de aproximadamente 1 a 100 metros/minuto (m/min), de forma más típica de 2 a 30 m/min. Una vez el rodillo completo **24** se ha desenrollado del rodillo nuevo **24** al segundo rodillo **28** y se ha expuesto de forma adecuada a los productos de plasma durante el proceso de transporte de plasma, puede terminar el suministro de producto de plasma a la cámara **12** de fluoración, de modo que se puede retirar la banda fluorada de la cámara **12**. Una banda no tratada puede introducirse entonces en la cámara **12** y puede ser tratada del mismo modo. Utilizando el método de la presente invención, se puede fluorar toda la anchura de una banda no tejida. Según la presente invención se pueden fluorar bandas con una anchura superior a 1 a 2 metros e incluso más de 4 metros. Los colectores utilizados para suministrar productos de plasma a la cámara de suministro pueden tener una longitud similar a la de la anchura de banda. Los colectores usados en relación con la presente invención pueden estar diseñados de modo que proporcionen una distribución sustancialmente uniforme desde una tubería que tiene una serie lineal de puertos. El colector se puede construir con propiedades geométricas específicas, incluida orientación en forma de puerto y área de sección transversal de los puertos y área de sección transversal de la entrada. Véase, por ejemplo, la publicación de solicitud de patente estadounidense 2006-0265169A1, titulada *Manifolds for Delivering Fluids Having a Desired Mass Flow Profile and Methods for Designing the Same*. En aplicaciones de filtración, las bandas son de forma típica de al menos 0,25 milímetros (mm) de ancho y de hasta 5 mm o más de espesor. Se pueden colocar rodillos muy grandes en la cámara de suministro de flúor. Dichos rodillos pueden tener un diámetro de al menos aproximadamente 0,5 metros, e incluso superior a 3 metros. El volumen total de la cámara de fluoración puede ser de aproximadamente 1 a 60 metros cúbicos ( $m^3$ ), de forma más típica de aproximadamente 4 a 30  $m^3$ . La cámara de suministro de flúor puede también incluir una o más ventanas de modo que el proceso de fluoración se puede examinar visualmente. Esto puede lograrse examinando visualmente la transferencia de banda **22** del primer rodillo **24** al segundo rodillo **28**. También se pueden utilizar una alarma u otros medios adecuados para informar a un operario del fin del proceso de fluoración. La cámara de vacío puede además incluir una o más puertas que permitan retirar el rodillo **28** de la cámara de vacío y permitir la introducción de otro rodillo **24** en la cámara.

Los electrets fluorados son adecuados para muchas aplicaciones de filtración. Algunos filtros, sin embargo, requieren una mayor estabilidad térmica para satisfacer las características técnicas del producto, por ejemplo, características militares y requerimientos NIOSH - ver NIOSH, Statement of Standard for Chemical, Biological, Radiological, and Nuclear (CBRN) Air-Purifying Escape Respirator, anexo A, 30 de septiembre de 2003 y NIOSH, Statement of Standard for Chemical, Biological, Radiological, and Nuclear (CBRN) Full Facepiece Air Purifying Respirator (APR), anexo A, de 4 de abril de 2003.

La capacidad de filtración de un artículo electret se caracteriza habitualmente utilizando un parámetro que en la técnica se denomina "factor de calidad" o "valor Q" o "QF". El valor QF caracteriza la capacidad de filtración como combinación de los parámetros de penetración de partícula y caída de presión. Como se ha indicado anteriormente, algunos filtros requieren una mayor estabilidad térmica para satisfacer las características técnicas de filtración del producto. Existen solicitudes en las que el medio de filtro electret debe ser resistente frente a la degradación de carga a altas temperaturas. Pueden obtenerse datos de factor de calidad extraordinarios cuando se someten a ensayo los artículos electret descritos en la presente memoria después de una exposición de envejecimiento acelerado a alta temperatura. De forma específica, pueden lograrse datos de factor de calidad extraordinarios tras 9 horas de almacenamiento a 100 °C. Los valores QF que proceden de este ensayo se denominan "Q9". Las bandas no tejidas fluoradas de forma remota según la presente invención pueden presentar una mayor estabilidad térmica — medida mediante el valor Q9. Los artículos electret descritos en la presente memoria pueden mantener una buena eficacia de filtración a pesar de "envejecerse" a altas temperaturas durante un período de tiempo prolongado.

Cuanto mayor es el valor de Q9, a un caudal dado, mejor es la capacidad de filtración del electret tras un almacenamiento a alta temperatura. Los electrets de la presente invención pueden tener un valor Q9 de al menos aproximadamente 1,5/9,81 Pa (1,5/mmH<sub>2</sub>O), preferiblemente al menos aproximadamente 1,6/9,81 Pa (1,6/mmH<sub>2</sub>O), más preferiblemente al menos aproximadamente 1,8/9,81 Pa (1,8/mmH<sub>2</sub>O). Los valores Q9 se puede determinar según el ensayo indicado más adelante en la presente memoria.

El proceso de fluoración se puede llevar a una presión inferior a la atmosférica, o con "presión reducida" y también posiblemente a presión atmosférica. El proceso de fluoración se lleva a cabo preferiblemente en una

atmósfera controlada para evitar que los contaminantes interfirieran con la adición de átomos fluorados a la superficie del artículo. El término “controlado” significa el sistema que tiene la capacidad de controlar la composición de la atmósfera en la cámara en la que se produce la fluoración. La atmósfera preferiblemente está prácticamente exenta de oxígeno y otros componentes no deseados. La atmósfera contiene de forma típica menos de 1 % en oxígeno u otros componentes no deseados, preferiblemente menos de 0,1 % en volumen.

La especie que contiene flúor presente en la atmósfera puede proceder de compuestos fluorados que son gaseosos a temperatura ambiente, que se pueden hacer gaseosos si se calientan o que se pueden evaporar. Ejemplos de fuentes útiles de especies que contienen flúor incluyen átomos de flúor, flúor elemental, fluoruros inorgánicos tales como azufre fluorado (p. ej., SF<sub>6</sub>), nitrógeno fluorado (p. ej., NF<sub>3</sub>), y PF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, y combinaciones de los mismos. La atmósfera de especies que contienen flúor también puede incluir gases diluyentes inertes tales como los gases nobles helio, argón, etc., y combinaciones de los mismos. También se puede utilizar nitrógeno como diluyente.

La descarga eléctrica que se crea durante la formación del plasma es capaz de crear diversas especies que contienen flúor. El plasma puede ser en forma de plasma, p. ej., plasma de descarga eléctrica, plasma de corona, plasma de descarga silenciosa (también denominado plasma de descarga de barrera dieléctrica y descarga de corona con corriente alterna (“AC”)), y plasma híbrido, p. ej., plasma de descarga luminiscente a presión atmosférica, y carga pseudoluminiscente— ver las patentes US-6.808.551, US-6.660.210, US-6.562.112, US-6.432.175, US-6.409.806, US-6.398.847 y US-6.397.458, concedidas a Jones/Lyons y col. Preferiblemente, el plasma es un plasma de CA a presión reducida. “Presión reducida” significa una presión inferior a 700 Pa, preferiblemente inferior a 140 Pa. Se describen ejemplos de procesos de descarga eléctrica modificadora de la superficie en US-5.244.780, US-4.828.871, y US-4.844.979, concedida a Strobel y col.

La concentración de flúor en la superficie se puede determinar utilizando espectroscopía electrónica para análisis químicos (ESCA), también conocida como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X o XPS. La superficie de los artículos electret descritos en la presente memoria presenta más de aproximadamente 40 % de flúor atómico, de forma más típica más de aproximadamente 45 % de flúor atómico cuando se analiza mediante XPS. La XPS analiza la composición elemental de la superficie más externa (es decir, de aproximadamente 3 a 10 nm (de 30 a 100 Å)) de una muestra.

La relación de C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>H<sup>+</sup> a C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> se mide utilizando espectroscopía de masas de ion secundario de tiempo de vuelo (ToF-SIMS) como se describe a continuación. La relación de C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>H<sup>+</sup> a C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> para los artículos de la invención es de al menos aproximadamente 0,3 y, de forma más típica, al menos aproximadamente 0,4. Esta relación también supera la línea umbral de fluoración remota (RFT1) ilustrada en la Fig. 7. La línea RFT1 viene definida por la ecuación (1) descrita en los ejemplos siguientes. La relación de C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>H<sup>+</sup> a C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> también puede superar la línea RFT2 y, más preferiblemente, ser superior a la línea RFT3. Las líneas RFT2 y RFT3 están definidas por las ecuaciones (2) y (3), respectivamente, indicadas más adelante en el apartado de ejemplos.

Las bandas fibrosas adecuadas para su uso en la presente invención se pueden fabricar mediante diferentes técnicas, incluidos procesos de tendido al aire, procesos de tendido en húmedo, hidroentrelazado, procesos no tejidos de filamentos, y procesos de fusión-soplado como se describe en Van A. Wentz, *Superfine Thermoplastic Fibers*, 48 INDUS. ENGN. CHEM. 1342-46 y en el Informe n.º 4364 de los laboratorios de investigación naval (Naval Research Laboratories), publicado el 25 de mayo de 1954, y titulado *Manufacture of Super Fine Organic Fibers* de Van A. Wentz y col. Las bandas fibrosas pueden fabricarse usando combinaciones de estas técnicas y combinaciones de dichas fibras. Las microfibras, especialmente las microfibras fundidas por soplado, son especialmente adecuadas para su uso en bandas fibrosas que se usan como filtros. Tal como se utiliza en el presente documento, “microfibra” significa fibra(s) que tiene(n) un diámetro eficaz de aproximadamente 35 micrómetros o menos. El diámetro eficaz de la fibra se puede calcular mediante la ecuación número 12 de Davies, C.N., *The Separation of Airborne Dust and Particles*, INST. MECH. ENGN., LONDON PROC. 1B (1952). En aplicaciones de filtración, las microfibras suelen tener un diámetro eficaz de la fibra de menos de 20 micrómetros, de forma más típica, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 micrómetros. También se pueden usar fibras fabricadas a partir de películas fibriladas — véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos RE30.782, RE32.171, 3.998.916 y 4.178.157 de Van Turnout. Las bandas no tejidas que se fabrican mediante el proceso de la presente invención pueden presentar factores de calidad QF que superan 2, 2,1, 2,2, y 2,3.

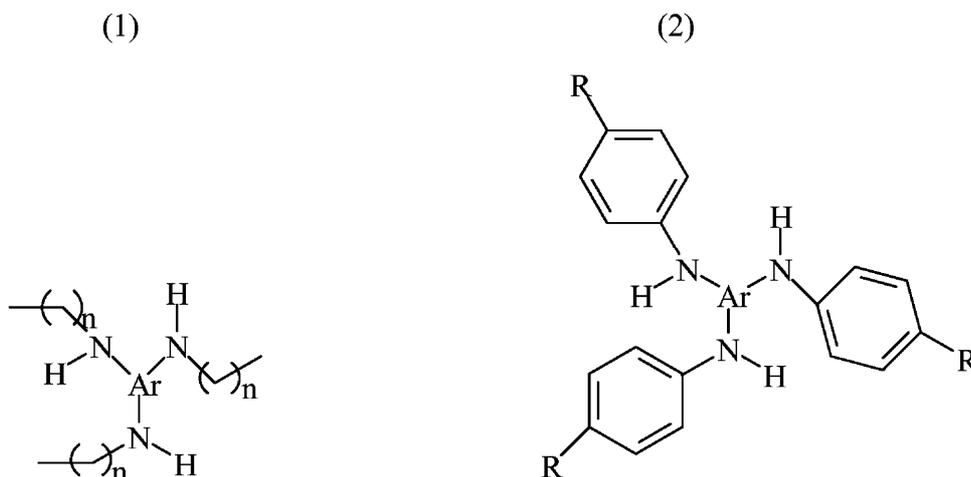
Las fibras cortadas también se pueden combinar con las microfibras para mejorar el esponjado de la banda, es decir, para reducir su densidad. Reducir la densidad de la banda puede disminuir la caída de presión a través de la banda, haciendo que sea más fácil que el aire atraviese el filtro. Una menor caída de presión es especialmente deseable en dispositivos de protección respiratoria personal porque hace que el respirador sea más cómodo de llevar. Cuando la caída de presión es menor, se requiere menos energía para impulsar el aire a través del filtro. De este modo, el portador de un respirador que lleva una máscara de presión negativa — es decir, un respirador que requiere una presión negativa desde los pulmones del portador para impulsar el aire a través del filtro — no debe realizar tanto esfuerzo para respirar aire filtrado. Un menor requisito de energía también puede ser beneficioso en sistemas alimentados con energía eléctrica para disminuir los costes asociados con la alimentación del ventilador y para prolongar la batería en sistemas alimentados por batería. En un filtro fibroso de material no tejido típico, está presente una cantidad no superior al 90 por ciento en peso de fibras cortadas, de forma más típicas, no superior a aproximadamente 70 por ciento en peso. Frecuentemente, el resto de las fibras son microfibras. Los ejemplos de bandas que contienen fibras cortadas se describen en la patente US-4.118.531 de Hauser.

El material activo en forma de partículas también se puede incluir en las bandas para varios fines, incluidos fines sorbentes, fines catalíticos, y otros. La patente US-5.696.199 de Senkus y col., por ejemplo, describe varios tipos de materiales activos en forma de partículas que pueden ser adecuados. El material activo en forma de partículas que tiene propiedades sorbentes — tal como carbón activado o alúmina — se pueden incluir en la banda para eliminar los vapores orgánicos durante las operaciones de filtración. El material activo en forma de partículas puede estar presente en la banda en cantidades de hasta aproximadamente el 95 por ciento en volumen. Los ejemplos de bandas de material no tejido con partículas cargadas se describen, por ejemplo, en las patentes US-3.971.373 de Braun, US-4.100.324 de Anderson, y US-4.429.001 de Kolpin y col.

Los polímeros que pueden ser adecuados para su uso en la producción de bandas fibrosas no tejidas adecuadas para electrets incluyen polímeros termoplásticos orgánicos no conductores. Estos polímeros generalmente son capaces de retener una elevada cantidad de carga atrapada y pueden procesarse en forma de fibras, tales como mediante un aparato de soplado por fusión o un aparato de ligado por hilado. El término “orgánico” significa que la cadena principal del polímero comprende átomos de carbono. Los polímeros preferidos incluyen poliolefinas, tales como polipropileno, poli-4-metil-1-penteno, mezclas o copolímeros que contienen uno o más de estos polímeros, y combinaciones de estos polímeros. Otros polímeros pueden incluir polietileno, otras poliolefinas, perfluoropolímeros, poli(cloruros de vinilo), poliestirenos, policarbonatos, tereftalato de polietileno, otros poliésteres, tales como poliláctido, polímeros naturales, y combinaciones de estos polímeros y opcionalmente otros polímeros no conductores.

Los electrets fibrosos utilizados junto con la presente invención se pueden también extrudir o conformarse de otra forma para tener múltiples componentes poliméricos — véase la patente US-4.729.371, de Krueger y Dyrud y las patentes US-4.795.668 y US-4.547.420 de Krueger y Meyer. Los diferentes componentes poliméricos se pueden disponer concéntrica o longitudinalmente a lo largo de la longitud de la fibra para crear, por ejemplo, una fibra bicomponente. Las fibras se pueden disponer para formar una banda “macroscópicamente homogénea”, especialmente, una banda que está hecha de fibras que tienen la misma composición general.

Las fibras fabricadas a partir de materiales poliméricos también pueden contener otros aditivos adecuados. Los posibles aditivos incluyen compuestos orgánicos de triazina térmicamente estables, u oligómeros, donde los compuestos o los oligómeros contienen al menos un átomo de nitrógeno además del incluido en el anillo triazina — véanse las patentes US-6.268.495, US-5.976.208, US-5.968.635, US-5.919.847, y US-5.908.598 de Rousseau y col. Otro aditivo conocido por potenciar los electret cargados mediante chorros de agua es Chimassorb™ 944 LF (poli[[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil) amino]-s-triazina-2,4-diilo]][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) imino] hexametileno [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) imino]), comercializado por Ciba Specialty Chemicals, Inc. Los aditivos pueden ser compuestos de aminas aromáticas N-sustituidas, especialmente compuestos triaminosustituidos que tienen, por ejemplo, las Fórmulas (1) o (2) definidas a continuación:



donde Ar es un grupo aromático trivalente sustituido por de cero a 3 átomos de nitrógeno, n es un número entero de 1 a 20; y cada R independiente puede ser un grupo que tiene menos de aproximadamente 20 átomos no metálicos diferentes de hidrogeno. Cada R, por ejemplo, puede ser individualmente: hidrógeno; halógeno, por ejemplo, flúor; hidroxilo; alquilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, etc.; alquilos sustituidos con halógenos tales como trifluorometilo; alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono tal como metoxi; éster que tiene de 2 a 20 átomos de carbono tal como metoxicarbonilo; aminas sustituidas que contienen de 2 a 20 átomos de carbono tales como metilamina; y nitro. Otros ejemplos de aditivos que mejoran la carga se proporcionan en el documento de solicitud de patente estadounidense con n.º de serie 61/058,029, titulada *Charge-Enhancing Additives For Electrets* y de la solicitud de patente estadounidense con n.º de serie 61/058,041, titulada *Electret Webs With Charging-Enhancing Additives*. De forma típica, los aditivos están presentes en el artículo polimérico en aproximadamente 0,1 % a 5 % en peso, de forma más típica en aproximadamente 0,25 % a 2 % en peso.

Otros aditivos incluyen estabilizadores de la luz, antioxidantes primarios y secundarios, desactivadores de metales, aminas impedidas, fenoles impedidos, sales metálicas de ácidos grasos, fosfitos de triéster, sales de ácido fosfórico, compuestos que contienen flúor, melaminas, y los aditivos mencionados en la patente US-7.390.351, concedida a Leir y col., la patente US-5.057.710, concedida a Nishiura y col., el documento de publicación de patente japonesa n.º 2002-212439, el documento de publicación de patente japonesa n.º 2005-131485.

Las fibras que contienen aditivos se pueden interrumpir tras conformarse en una mezcla fundida caliente de polímero y aditivo — seguido por etapas de recocido y carga — para crear un artículo electret. Se puede transmitir al artículo una capacidad de filtración mejorada fabricando el artículo electret de esta manera — véase la patente US-6.068.799 de Rousseau y col. Los artículos electret también se pueden fabricar para tener un bajo nivel de hidrocarburos extraíbles (<3,0 % en peso) para mejorar la capacidad de carga — véase la patente US-6.776.951 de Rousseau y col.

El material polimérico que se utiliza para producir un electret fibroso según el método de la invención puede tener una resistividad volumétrica de  $10^{14}$  ohm·cm o superior a temperatura ambiente. La resistividad volumétrica puede ser también de aproximadamente  $10^{16}$  ohm·cm o superior. La resistividad del material polimérico formador de fibras se puede medir según el ensayo normalizado ASTM D 257-93. El material polimérico formador de fibras usado para fabricar los electrets fibrosos tales como las fibras fundidas por soplado también debe estar prácticamente exento de componentes tales como agentes antiestáticos; dichos agentes podrían aumentar la conductividad eléctrica o interferir de otra forma con la capacidad del artículo electret para aceptar y contener cargas electrostáticas.

Los artículos electret que comprenden bandas fibrosas poliméricas de material no tejido para filtros respiratorios suelen tener un “gramaje” de aproximadamente 2 a 500 gramos por metro cuadrado ( $\text{g/m}^2$ ), de forma más típica de aproximadamente 20 a 150  $\text{g/m}^2$ . El gramaje es la masa por unidad de superficie de banda de filtro. El espesor de dicha banda fibrosa polimérica no tejida es, de forma típica, de aproximadamente 0,25 a 20 milímetros (mm), más típicamente de aproximadamente 0,5 a 2 mm. Múltiples capas de bandas fibrosas electret se utilizan habitualmente en elementos de filtros. La solidez de la banda fibrosa de electret es, de forma típica, de aproximadamente 1 % a 25 %, de forma más típica de aproximadamente 3 % a 10 %. La solidez es un parámetro adimensional que define la fracción sólida en el artículo.

Los artículos electret descritos en la presente memoria se pueden usar como filtros en máscaras de filtración para la cara u otros dispositivos de protección de la respiración personal con filtrado de aire, que están adaptados para cubrir al menos la nariz y la boca de un portador. Los artículos electret descritos en la presente memoria también se pueden utilizar en cartuchos de filtrado para respiradores de uso para media cara y para toda la cara.

La Fig. 3 ilustra un ejemplo de una máscara facial de filtración que se puede construir para contener una banda no tejida eléctricamente cargada que se produce según la presente invención. La porción **32** del cuerpo generalmente en forma de copa se puede moldear en una forma que encaje sobre la nariz y la boca del portador. La porción **32** del cuerpo es porosa, de modo que el aire inhalado puede pasar a través de ella. El medio de filtro electret se coloca en el cuerpo **32** de la máscara (normalmente, sobre prácticamente toda el área superficial) para eliminar los contaminantes del aire inhalado. Un clip **33** adaptable para la nariz se puede colocar sobre el cuerpo de la máscara para mantener un buen ajuste sobre la nariz del portador. El clip para la nariz puede ser un clip “en forma de M” como se describen en las patentes Des. US-412.573 y US-5.558.089 de Castiglione. Se puede proporcionar una tira o sistema **34** en forma de arnés para soportar el cuerpo **32** de la máscara sobre la cara del portador. Aunque en la Fig. 1 se ilustra un sistema de cinta doble, el arnés **34** puede utilizar solamente una tira **36**, y puede tener otras muchas configuraciones — véase, por ejemplo, la patente US-4.827.924 de Japuntich y col., US-5.237.986 de Seppalla y col., US-5.464.010 de Byram, US-6.095.143 de Dyrud y col., y US-6.332.465 de Xue y col. Se puede montar una válvula de exhalación sobre el cuerpo de la máscara para purgar rápidamente el aire exhalado del interior de la máscara — véanse las patentes US-5.325.892, US-5.509.436, US-6.843.248, US-6.854.463, US-7.117.868, y US-7.311.104 de Japuntich y col.; la patente US-RE37.974 de Bowers; y US-7.013.895, US-7.028.689, y US-7.188.622 de Martin y col.

La Fig. 4 ilustra un ejemplo de una sección transversal de un cuerpo **32** de la máscara. El cuerpo **32** de la máscara puede tener una pluralidad de capas, tal como indican las referencias numéricas **38**, **40**, y **42**. El medio de filtro electret puede estar soportado por otras capas, tales como capas de conformación que están fabricadas a partir de fibras térmicamente unidas, tales como fibras bicomponente que tienen un componente termoplástico exterior que permite que las fibras se unan a otras fibras en los puntos de intersección de entre las fibras. La capa **38** puede ser una capa de conformación exterior, la capa **40** puede ser una capa de filtración, y la capa **42** puede ser una capa de conformación interior. Las capas **38** y **42** de conformación soportan la capa **40** de filtración y proporcionan forma al cuerpo **32** de la máscara. Aunque el término “capas de conformación” se utiliza en la presente memoria descriptiva, las capas de conformación también pueden tener otras funciones que, en el caso de una capa exterior, puede tener incluso una función primaria, tal como proteger la capa de filtración y prefiltración de una corriente gaseosa. También, aunque se use el término “capa”, una capa puede incluir, en realidad, varias subcapas, montadas entre sí para obtener el espesor o el peso deseados. En algunas realizaciones, solamente se incluye una capa de conformación, generalmente la capa interna, en una máscara facial, aunque el conformado se puede llevar a cabo de forma más cómoda y duradera si se utilizan dos capas de conformación, por ejemplo, uno a cada lado de la capa de filtración, como se muestra en la Fig. 2. Los ejemplos de capa de conformación se describen en las siguientes patentes: US-4.536.440 de Berg, US-4.807.619 de Dyrud y col, US-5.307.796 de Kronzer y col, US-5.374.458 de Burgio, y US-4.850.347 de Skov. Aunque el cuerpo de

la máscara ilustrado mostrado en las Figs. 1 y 2 tiene una configuración generalmente redondeada en forma de copa, el cuerpo de la máscara puede tener otras formas — véase, por ejemplo, la patente US-4.883.547 de Japuntich. Además, el cuerpo de la máscara puede comprender una banda de cubierta interior y/o exterior para proporcionar un contacto suave y cómodo con la cara del portador y/o para evitar que las fibras de las capas de conformación y filtración se suelten del cuerpo de la máscara— véase la patente US-6.041.782 de Angadjivand y col. La máscara respiratoria también puede tener un cuerpo de la máscara plano plegado (en lugar de un cuerpo de la máscara moldeado) — véase, por ejemplo, la patente US-6.394.090 de Chen y US-6.484.722 de Bostock y col.

Las bandas de microfibras sopladas por fusión no tejidas útiles en la presente invención se pueden preparar, por ejemplo, usando un aparato como el que se muestra en la Fig. 5. Dicho aparato incluye una matriz **50** que tiene una cámara **51** de extrusión a través de la que se hace avanzar el material formador de fibras licuado. Los orificios **52** de la matriz pueden estar dispuestos en línea a través del extremo anterior de la matriz y a través de los que se extruye el material formador de fibras. Un gas, normalmente aire calentado, se puede forzar a alta velocidad a través de orificios **53** de gas colaboradores. La corriente gaseosa de alta velocidad extrae y atenúa el material formador de fibras extrudido, por lo cual el material formador de fibras solidifica en forma de microfibras durante su desplazamiento hasta un colector **54** para formar la banda**55**.

Cuando hay fibras cortadas presentes en la banda, estas se pueden introducir mediante el uso de un rodillo lamedor **56** situado por encima del aparato de soplado de microfibras que se muestra en la Fig. 5. Una banda **57** de fibras cortadas, normalmente una banda suelta no tejida tal como se prepara en un granate o aparato RANDO-WEBBER, se propulsa a lo largo de la tabla **58** bajo el rodillo **59** de impulsión donde el borde anterior encaja contra el rodillo lamedor **56**. El rodillo lamedor **56** captura las fibras del borde anterior de la banda **57** separando las fibras entre sí. Las fibras recogidas se transportan en una corriente de aire a través de un conducto **60** inclinado o lineal y al interior de la corriente de microfibras sopladas donde se mezclan con las microfibras sopladas. Cuando la materia en forma de partículas se va a introducir en la banda, este se puede añadir usando un mecanismo de carga similar al conducto **60**. Además de las técnicas de soplado por fusión, las bandas fibrosas adecuadas para aplicaciones de filtración pueden prepararse utilizando otros métodos tales como procesos de fabricación mediante ligado por hilado. Además, las nanofibras pueden utilizarse en los medios de filtrado junto con la presente invención — ver, por ejemplo, la solicitud de patente estadounidense 61/017.994, Eaton y col., titulada *Fluid Filtration Articles And Methods Of Making And Using Same*.

La carga electret se puede transmitir a los artículos poliméricos usando varios aparatos conocidos (o en desarrollo final) y métodos que incluyen sistemas de hidrocarga. Los documentos que describen los sistemas de hidrocarga conocidos incluyen las patentes US-5.496.507, US-6.119.691, US-6.375.886, y US-6.783.574 de Angadjivand y col., la patente US-6.406.657 de Eitzman y col., y la patente US-6.743.464 de Insley y col.

Los métodos de hidrocarga depositan carga tanto positiva como negativa en las fibras de tal forma que las cargas positivas y negativas quedan dispersas aleatoriamente por toda la banda. La dispersión aleatoria de la carga tiende a producir una banda no polarizada. Así, una banda fibrosa electret no tejida producida mediante la carga con un líquido polar como el agua puede estar prácticamente no polarizada en un plano normal al plano de la banda. Las fibras que se han cargado de esta manera presentan idealmente la configuración de carga mostrada en las Figuras 5C de la patente US-6.119.691 de Angadjivand y col. Si la banda fibrosa también se somete a una operación de tratamiento corona, mostraría una configuración de carga similar a la configuración mostrada en la Figura 5B de esa patente. Una banda, formada a partir de fibras cargada exclusivamente mediante hidrocarga, tiene de forma típica una carga atrapada no polarizada en la totalidad del volumen de la banda. “Carga atrapada prácticamente no polarizada” se refiere a una banda fibrosa electret que muestra menos de  $1 \mu\text{C}/\text{m}^2$  de corriente de descarga detectable usando un análisis de corriente de descarga térmicamente simulable (TSDC), donde el denominador es la superficie específica del electrodo. Esta configuración de carga se puede mostrar sometiendo la banda a TSDC. Un ejemplo de un proceso de hidrocarga útil incluye hacer incidir chorros de agua o una corriente de gotículas de agua sobre el artículo a una presión y durante un periodo de tiempo suficientes para transmitir una carga electret potenciadora de la filtración a la banda, y a continuación secar el artículo — véase la patente US-5.496.507 de Angadjivand y col. La presión necesaria para optimizar la carga electret potenciadora de la filtración transmitida al artículo variará dependiendo del tipo de pulverizador utilizado, el tipo de polímero a partir del cual se forma el artículo, el tipo y concentración de aditivos añadidos al polímero, y el espesor y la densidad del artículo. Son generalmente adecuadas presiones en el intervalo de aproximadamente 69 a 3450 kPa (aproximadamente 10 a aproximadamente 500 psi). Los chorros de agua o corriente de gotículas de agua se pueden proporcionar mediante cualquier dispositivo pulverizador adecuado.

Medios de pulverización adecuados para su uso en el método de la presente invención incluyen nebulizadores, donde el líquido acuoso, proporcionado mediante la línea de fluido, y aire presurizado, proporcionado por la línea de aire, se suministran a una boquilla para proporcionar una niebla atomizada que incide sobre el artículo a cargar, y pulverizadores de bomba donde una bomba fuerza el líquido proporcionado por el medio de suministro hacia la boquilla para proporcionar una niebla atomizada. En la patente US-6.119.691 de Angadjivand y col. se proporciona una descripción adicional de este método. De forma alternativa, el artículo a cargar se puede poner en contacto con un líquido acuoso mediante el uso de otros métodos, incluidos los descritos en la patente US-6.406.657 de Eitzman y col., US-6.375.886 de Angadjivand y col., US-6.454.986 de Eitzman y col., y US-6.824.718 de Eitzman y col.

La hidrocarga se puede llevar a cabo poniendo en contacto la banda con un líquido acuoso suficiente para proporcionar la banda con una carga electret potenciadora de la filtración. El pH y la conductividad del líquido acuoso se pueden seleccionar basándose en el potencial zeta del artículo — véase el documento de solicitud de patente estadounidense 12/131.770, Sebastian y col. El contacto con el líquido acuoso se puede conseguir mediante pulverización, remojo, condensación, etc., del líquido acuoso sobre la banda fibrosa polimérica a cargar. Si se utiliza un pulverizador, la presión necesaria para obtener resultados óptimos puede variar dependiendo del tipo de pulverizador utilizado, el tipo de polímero a partir del cual se forma el artículo, el espesor y la densidad del artículo, y si se realiza un pretratamiento tal como un tratamiento con una descarga corona antes de la hidrocarga. Generalmente, son adecuadas presiones en el intervalo de aproximadamente 69 a 3450 kPa (10 a 500 psi). El líquido acuoso se puede seleccionar para tener una conductividad de aproximadamente 5 a 9000 microS/cm, cuando el potencial zeta del artículo es de -7,5 mV o menos. Cuando el potencial zeta es superior a -7,5 mV, entonces el líquido en contacto puede tener una conductividad de aproximadamente 5 a 5500 microS/cm. En cualquiera de las situaciones, la conductividad normalmente sería aproximadamente 7 a 3000 microS/cm, e incluso de 10 a 1000 microS/cm. Es preferible usar agua destilada o desionizada en lugar de agua del grifo. El líquido acuoso puede ser agua purificada, preparada mediante, por ejemplo, destilación, ósmosis inversa, o desionización en lugar de simplemente agua del grifo. El líquido acuoso puede contener al menos 40 %, de forma más típica 60 %, y de forma aún más típica 80 % de agua en volumen. Preferiblemente, el líquido acuoso contendrá prácticamente el 100 % de agua en volumen.

El pretratamiento o tratamiento posterior con corona también se puede utilizar para cargar las bandas solas o junto con los sistemas de hidrocarga descritos anteriormente — véanse las patentes US-RE30.782; 31.285 y 32.171, concedida a van Turnhout, y las patentes US-4.375.718, concedida a Wadsworth y col. y US-5.401.446, concedida a Tsai, US-4.588.537, concedida a Klasse y col., y US-4.592.815, concedida a Nakao.

## 25 Ejemplos

### Métodos de ensayo

#### Método de ensayo del factor de calidad (QF)

Se analizaron las muestras para calcular la penetración de aerosol en % DOP (% Pen) y la caída de presión ( $\Delta P$ ), y se calculó el factor de calidad (QF). La capacidad de filtración (% Pen y  $\Delta P$ ) de las bandas de microfibras no tejidas se evaluó usando un analizador de filtro automatizado AFT Modelo 8130 (comercializado por TSI, Inc., St. Paul, MN) usando dioctilftalato (DOP) como aerosol de estímulo. El aerosol DOP tiene, nominalmente, un diámetro promedio en masa de 0,3 micrómetros, monodisperso, que tiene una concentración corriente arriba de 70-125 mg/m<sup>3</sup>. El aerosol se forzó a través de una muestra de medio de filtro a un caudal calibrado de 42,5 decímetros cúbicos/minuto (42,5 litros/minuto) (velocidad de cara de 6,9 cm/s) con el neutralizador de aerosol TSI modelo 8113 apagado. El tiempo de ensayo total fue de 23 segundos (tiempo de subida de 15 segundos, tiempo de muestreo de 4 segundos, y tiempo de purga de 4 segundos). Con el instrumento se midió, al mismo tiempo que % Pen, la caída de presión ( $\Delta P$  en Pascal (milímetros de agua)) a través del filtro. La concentración del aerosol DOP se midió mediante dispersión de luz, tanto antes como después del medio de filtración, usando fotómetros calibrados. El %DOP % Pen se define como: %Pen= 100x(concentración de DOP corriente abajo/concentración de DOP corriente arriba). Para cada material, se realizaron de forma típica de 7 a 9 mediciones independientes en diferentes puntos de la banda BMF y los resultados se promediaron.

Los valores de % Pen y  $\Delta P$  se utilizaron para calcular un QF mediante la siguiente fórmula:

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

donde ln significa el logaritmo natural. Un valor de QF más alto indica mejor comportamiento de filtración, y los valores de QF menores se correlacionan eficazmente con una disminución en el comportamiento de filtración.

### Ensayo de descarga de rayos X

El Factor de calidad y el % Penetración de las bandas de muestra a analizar se determinaron antes de la exposición a la radiación de rayos X usando el método de ensayo anteriormente descrito. El Factor de calidad inicial se designa como “QF<sub>0</sub>”. La banda de muestra se expuso por ambos lados a los rayos X usando el sistema descrito más adelante, garantizando que la totalidad de la muestra quedaba uniformemente expuesta a la radiación de rayos X. Tras la exposición a los rayos X, se analizó de nuevo la muestra de medio de filtro para medir la capacidad del filtro (QF y % Pen). El procedimiento se repitió al cabo de 5 minutos de exposición a rayos X, después de 30 minutos de exposición a rayos X, y después de 60 minutos de exposición a rayos X. El % Índice de penetración (% Índice Pen) también se notifica. El % Índice Pen se calculó para el % Pen a 0 minutos y 60 minutos usando la ecuación donde ln significa el logaritmo natural:

$$\% \text{ Índice Pen} = \frac{\ln(\% Pen(0 \text{ min}) / 100)}{\ln(\% Pen(60 \text{ min}) / 100)} \times 100 \%$$

La exposición a rayos X se llevó a cabo con un sistema de exposición a rayos X Baltograph 100/15 CP (Balteau Electric Corp., Stamford, CT) que consiste en un generador de potencial constante conectado a tierra calibrado a 100 KV a 1 mA con una ventana de berilio (filtración inherente de 0,75 mm) con una salida de hasta 0,25 Coulomb/kilogramo/min (960 Roentgen/min) a 50 cm desde el punto focal de 1,5 mm x 1,5 mm. La tensión se fijó a 80 KV, con la correspondiente corriente de 8 mA. Se colocó un portamuestras a una distancia aproximada de 57,2 centímetros (22,5 pulgadas) desde el punto focal para producir una exposición de aproximadamente 0,15 Coulomb/kilogramo/min (aproximadamente 580 Roentgen /min).

#### Prueba de envejecimiento Q9 (100 °C durante 9 horas)

Para evaluar la estabilidad térmica del medio filtrante cargado, las muestras se colocan en un horno a 100 °C durante 9 horas y se analizan a continuación mediante el método descrito en el apartado correspondiente al ensayo de filtración. Las muestras se analizaron para calcular la penetración de aerosol en %DOP (% Pen) y la caída de presión ( $\Delta P$ ), y se calculó el factor de calidad (Q9). Este dato se llama Q9 y se compara con % DOP de penetración de aerosol (% Pen) y la caída de presión ( $\Delta P$ ), y el factor de calidad (QF) recogido sobre muestras de banda preparadas en las mismas condiciones pero evaluando en condiciones ambientales en lugar de a 100 °C. De forma típica se analizaron de siete a nueve muestras de cada ejemplo, y los resultados se promediaron.

#### Ensayo de Q100

Aunque es deseable tener un alto grado de estabilidad térmica en la capacidad de filtración, otra valiosa propiedad de los medios electret fluorados es su capacidad superior frente a una niebla oleosa de aerosol. Las muestras de ensayo de las bandas de ejemplo se analizaron de una manera similar a la utilizada en el método de ensayo de filtración, salvo que la muestra se expone de forma continua al flujo de aerosol DOP hasta haber expuesto la muestra a al menos 100 mg del aerosol DOP. Las muestras sometidas a ensayo son en forma de discos de 13,34 cm (5,25 pulgadas) con secciones circulares de un diámetro de 11,43 cm (4.5 pulgadas) expuestas al aerosol. Las muestras se pesan antes y después para comprobar las exposiciones. Cuando se mide el %Pen, conocido el tiempo de exposición al caudal, y los pesos inicial y final de la muestra, se puede calcular la exposición DOP real. Durante toda la exposición al DOP, se controlan por ordenador los valores %Pen y  $\Delta P$  en intervalos de aproximadamente 60 segundos. Un punto útil en la exposición es 100 mg de DOP porque es uno de los puntos de interés al tener un respirador de dos cartuchos que satisface las exigencias de certificación NIOSH 42CFR-84 para respiradores de tipo R y P. A partir de estos datos se calcula el valor Q100 tomando el primer punto de datos tras una exposición de muestra a 100 mg de DOP y seleccionando el valor de % penetración DOP en este punto como %Pen a 100 mg (% Pen@100). Con esto y con el valor  $\Delta P$  medido al inicio del ensayo se puede calcular Q100 mediante

$$Q100 = - \ln(\% \text{ Pen}@100/100) / \Delta P).$$

Para comparar de forma útil muestras, es deseable que la caída de presión ( $\Delta P$ ) inicial sea similar entre muestras.

#### Método de determinación de la concentración de superficie de flúor utilizando espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos (XPS) es una técnica de análisis de superficie que utiliza un haz de rayos X débiles (Al K $\alpha$ , 1486,6 eV) a modo de sonda. Los rayos X irradian el material para generar fotoelectrones que se caracterizan por su energía cinética e intensidad. Las energías cinéticas de los fotoelectrones pueden proporcionar información cuantitativa sobre los elementos y de sus estados químicos. La XPS examina los ~3 a 10 nm (de ~30 a 100 Å) más exteriores de la superficie de una muestra. Es sensible a prácticamente todos los elementos salvo el hidrógeno y el helio, con límites de detección de tan solo aproximadamente 0,1 % atómico.

Las mediciones de XPS se llevaron a cabo en materiales de muestra utilizando un Ultra Espectrómetro Kratos Axis (Kratos Analytical, Manchester, Inglaterra), equipado con una fuente de excitación de rayos X Al K $\alpha$  y un analizador de espejo esférico. El espectrómetro tenía una potencia de rayos X igual o próxima a 120 vatios (W) (10 kV, 12 mA). El ángulo de salida de los fotoelectrones para todos los espectros registrados fue de 90 grados, medido con respecto a la superficie de muestra. El sistema Kratos tiene un área de muestreo de aproximadamente 800 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) x 600  $\mu\text{m}$ . La presión en el sistema de vacío durante el análisis era de  $7,0 \times 10^{-6}$  Pascales (Pa) o inferior.

Utilizando el método XPS, se obtuvieron amplios barridos analíticos de los materiales de ensayo. Un espectro de amplio barrido analítico contiene picos de fotoelectrones característicos de los elementos presentes en la superficie del material. La composición de la superficie (en % atómico) se obtiene a partir de las áreas relativas de los picos de fotoelectrones a nivel de núcleo, con la sustracción lineal del fondo y las correcciones correspondientes a los factores de sensibilidad atómica del instrumento. La capacidad del espectrómetro Kratos se verificó mediante análisis de una muestra de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), que mostró valores experimentales de % atómico de flúor (APF) = 65-67 y % de carbono atómico = 33-35. Dichos valores muestran una excelente correspondencia con la estequiometría teórica del PTFE.

Los ajustes instrumentales típicos utilizados se indican a continuación en la Tabla 1:

Tabla 1

Análisis	Energía de pasada (eV)	Longitud de escaneo (eV)	eV/punto de datos (eV)	Tiempo/punto de datos (ms)	Número de barridos
Análisis	160	0 a 1100	0,4	65 o 87	5 o 6

#### Método para determinar la relación $C_3F_4H^+/C_2F_5^+$ utilizando ToF-SIMS:

5 La espectroscopía de masa de iones secundarios de tiempo de vuelo (ToF-SIMS) es una técnica de análisis de superficie en la que se utiliza un haz pulsado de iones con energía de kilovoltios (iones primarios) para bombardear una muestra, dando lugar a la erosión de su superficie. Durante la erosión, se emiten especies moleculares y atómicas neutras e ionizadas desde la superficie. Las especies ionizadas se denominan “iones secundarios” para distinguirlos de los iones primarios bombardeados. Los iones secundarios de una polaridad son acelerados en un campo eléctrico hacia un espectrómetro de masas, donde se desplazan a través de un tubo de vuelo y llegan al sistema de detección y conteo. Como resultado de los fragmentos que salen de la superficie de la muestra al mismo tiempo, y que están sometidos al mismo voltaje de aceleración, los fragmentos más ligeros llegan al sistema de detección antes que los más pesados. El “tiempo de vuelo” de un fragmento es proporcional a la raíz cuadrada de su masa, de modo que las masas diferentes se separan durante el vuelo y se pueden detectar individualmente. La cantidad medida en el análisis es la masa del fragmento dividida por la cantidad de carga que tiene el fragmento ( $m/z$ ).

20 El análisis ToF-SIMS se llevó a cabo en muestras utilizando un instrumento ION-TOF, GmbH (Münster, Alemania) TOF.SIMS.5 con un haz de iones primario de 25 kilovoltios (keV)  $Bi^+$  rasterizado sobre una superficie objetivo de muestra de  $500 \times 500 \mu m$ . El análisis ToF-SIMS proporciona información química sobre los 1 a 2 nm (de 10 a 20 Å) más externos de un material y produce espectros de masa tanto en modos de iones positivos como negativos, llegando a una masa de 1000 unidades de masa atómicas (u) y superiores. Análisis de espectros de ion positivo de las bandas fluoradas locales y bandas fluoradas remotas mostraron tres tipos de iones como sigue:

25 Iones de tipo hidrocarburo puros del tipo  $C_xH_y^+$ , donde x e y tienen valores de 1 o superior (ejemplos:  $C_2H_3^+$ ,  $C_3H_5^+$ )  
 Iones de tipo fluorocarbono puros del tipo  $C_xF_y^+$ , donde x e y tienen valores de 1 o superior (ejemplos:  $C_2F_5^+$ ,  $C_3F_7^+$ )  
 Iones de tipo hidrocarburo mixtos del tipo  $C_xF_yH_z^+$ , donde x, y, y z tienen valores de 1 o superior (ejemplos:  $C_3F_4H^+$ ,  $C_5F_4H^+$ ).

30 Como ilustración del tipo de espectro, la figura 6 muestra espectros de ToF-SIMS de dos bandas de microfibras soplada (BMF) de polipropileno fluorada, de forma más específica, el registro espectral correspondiente a la región  $m/z$  de 100 u a 150 u. La figura 6 muestra el espectro de una banda local fluorada, y el espectro de una banda fluorada remota que tiene aproximadamente el mismo nivel de fluoración que la banda fluorada local. La Fig. 6 muestra que hay una diferencia en la abundancia relativa del ion  $C_3F_4H^+$  para  $m/z$  113 entre los dos espectros. En el material tratado por plasma remoto, este ion es más intenso en comparación con sus vecinos. Se ha descubierto que esta es una característica general del tratamiento con plasma remoto. En el caso de los materiales fluorados con plasma local y remoto que tienen niveles similares de fluoración, medidos mediante XPS, el espectro ToF-SIMS del material tratado de forma remota mostrará una mayor abundancia relativa de  $C_3F_4H^+$ .

40 En ToF-SIMS, es conveniente usar un ion de referencia para hacer comparaciones cuantitativas relativas entre los espectros. La relación [conteos integrados del ion de interés] / [conteos integrados del ion de referencia] proporciona una base para la comparación. En este caso, el ion de fluorocarbono  $C_2F_5^+$  para  $m/z$  119 proporciona un ion de referencia adecuado. La tabla 2 contiene una comparación relativa de la abundancia del ion  $C_3F_4H^+$  para una serie de bandas BMF fluoradas mediante plasma remoto y local, junto con el % F atómico determinado mediante XPS. Los intervalos de integración de pico ToF-SIMS fueron de 112,5 u a 113,5 u para  $m/z$  113, y de 118,5 u a 119,5 u para  $m/z$  119.

#### Ejemplos 1-9 de tratamiento con plasma local

50 Se utilizó un rodillo de banda de microfibras fundida por soplado no tejida con un peso base nominal de 65 gramos/ $m^2$ , un Diámetro de Fibra Efectivo de 7,5 micrometros, una solidez de banda de 6 %, y una anchura de aproximadamente 127 cm (50 pulgadas) La resina de polipropileno usada para preparar la banda fue Total PP3941W comercializada por Total Petrochemicals USA, Houston TX.

55 Para los ejemplos 1-9 de tratamiento con plasma local, las bandas se transportan a través de un plasma mediante un sistema de transporte de banda de rodillo a rodillo dentro de una cámara de vacío. La cámara de vacío contenía electrodos de placa plana de gran superficie separados 25,4 mm entre sí, y un sistema de velocidad controlada simple transportaba una banda continua desde un rodillo fuente, a través del centro del espacio entre los electrodos, a un rodillo de recogida. La longitud de recorrido total por la banda para la banda entre los electrodos era de 91 cm. Se dosificó gas  $F_2$  comprimido de gas (Air Products, > 97 % de pureza) y argón (OxygenService Co. St. Paul MN, calidad industrial, <5 ppm de  $O_2$ , <10 ppm  $H_2O$ ) a través de dispositivos de control de flujo aparte y se combinaron a continuación en un colector de gas. La mezcla de gas se introdujo a través de un conjunto de orificios de salida de 1,6 mm de diámetro situados por toda la cara de cada electrodo de placa. Los electrodos se conectaron a una fuente de alimentación de 13,56 MHz (RF Power Products Inc., Model RF50SWC) acoplada a través de una red de emparejamiento (RF PowerProducts Inc., Model 7621020020)

para mantener el plasma. La fuente de alimentación se utilizó a un nivel que proporcionaba 0,18 vatios/cm<sup>3</sup> de área de electrodo 0,07 vatios/cm<sup>3</sup> de volumen de plasma. La cámara de tratamiento se evacuó utilizando una pila de bombas de vacío, formada de una soplante Roots y una bomba mecánica "seca".

5 Para los experimentos con plasma local indicados, el reactor se evacuó de forma típica hasta una presión base no superior a aproximadamente 3 Pascales (Pa). A continuación se introdujo la mezcla de gas F<sub>2</sub>/gas argón en la cámara con un caudal total de 8 decímetros cúbicos/minuto (8 litros/minuto), lo que produjo presiones de aproximadamente 67 Pa durante la realización de cada experimento. Se trataron aproximadamente 15 m de banda en cada condición antes de recoger una muestra representativa.

10

#### Ejemplos 1, 3-6 de tratamiento con plasma remoto

15 Para el ejemplo 1 de tratamiento con plasma remoto y los ejemplos 3-6, se trataron las bandas utilizando la misma cámara de vacío y sistema de transporte de banda utilizados para los tratamientos con plasma local. Para estos tratamientos con plasma remoto, se retiraron los electrodos de placa y se desconectó la fuente de alimentación de 13,56 MHz. Se montó una fuente de plasma remota (Astron modelo hf-s de MKS Instruments, Andover MA) en el exterior de la cámara de vacío y se conectó la salida de esta fuente a un puerto de la cámara de vacío. En la cara interior de la cámara de vacío, se conectaron tubos de acero inoxidable a la entrada del puerto y a ambos extremos de dos colectores de distribución de flúor reactivo (RFDM) ranurados. El sistema RFDM está formado por dos tubos de aluminio de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro cada uno con una fila de ranuras de 0,039624 x 1,74625 cm (0,0156 x 0,6875 pulgadas) espaciadas entre sí 0,15875 cm (0,0625 pulgadas). Los tubos se montaron separados aproximadamente 12,5 cm (5 pulgadas) sobre la misma cara de la banda objetivo, con la normal de la superficie de la ranura opuesta y paralela a la normal de la superficie de la banda. Se dosificó gas comprimido NF<sub>3</sub> (Advanced Specialty Gases, Reno NV) a través de un sistema de control de flujo de masa y se introdujo en la entrada de la fuente de plasma remoto. Cuando se activó, la fuente de plasma remoto tenía un nivel de potencia de funcionamiento de entre 6600 y 7500 vatios.

20 Para los experimentos con plasma remoto indicados, el reactor se evacuó de forma típica hasta una presión base no superior a aproximadamente 3 Pascales (Pa). A continuación se introdujo el gas NF<sub>3</sub> en la fuente de plasma remoto con un caudal total de 4,8 decímetros cúbicos/minuto (4,8 litros/minuto), lo que produjo presiones de aproximadamente 53 Pa durante la realización de cada experimento. Se trataron aproximadamente 15 m de banda en cada condición antes de recoger una muestra representativa.

#### Ejemplo 2 de tratamiento con plasma remoto

35 Para el ejemplo 2 de tratamiento con plasma remoto, la banda se trató como en el ejemplo 1 de tratamiento con plasma remoto, con las siguientes excepciones. Para el ejemplo 2 de tratamiento con plasma remoto se montó una fuente de plasma remoto (modelo Xstream 3151806 de Advanced Energy Fort Collins CO) en el exterior de la cámara de vacío y se conectó la salida de esta fuente a un puerto de la cámara de vacío. En la cara interior de la cámara de vacío, el sistema RFDM consistía en dos tubos de aluminio de 5,08 centímetros (2 pulgadas) de diámetro cada uno con una fila de ranuras de 0,157 x 1,588 centímetros (0,062 x 0,625 pulgadas) separadas 0,318 centímetros (0,125 pulgadas) y los tubos se colocaron separados aproximadamente 10,16 centímetros (4 pulgadas) de los lados opuestos de la banda objetivo, con la normal de superficie de la ranura opuesta y paralela a la normal de superficie de la banda.

40 Los datos de la tabla 3 comparan análisis de superficie correspondientes a muestras tratadas mediante el proceso de fluoración con plasma remoto y ejemplos comparativos tratados con un plasma local. Los datos de esta tabla muestran que las dos técnicas de tratamiento con plasma producen una banda que muestra una misma capacidad en la prueba Q, pero tienen diferente carácter de superficie mostrado en el análisis SIMS y XPS.

#### Procedimiento de carga de muestra

45 Después de haber fluorado las bandas, se cortaron a lo largo de la banda muestras de aproximadamente 30 cm. Estas muestras tomadas a lo largo de la banda se hidrocargaron dirigiendo un pulverizado fino de agua destilada a la banda desde un par de boquillas funcionando a una presión de aproximadamente 790 kilopascales (kPa) (115 psig). El agua destilada se suministró a las bandas utilizando los cabezales de pulverización Teejet modelo 9501 comercializados por Spraying Systems; Wheaton, Ill. Se colocaron cabezales de pulverización con una separación de 10 cm y alejados 10 cm de las bandas y se accionaron a una presión de aproximadamente 790 kPa. Las bandas pasaron bajo los cabezales de pulverización a una velocidad de 5,1 cm/s mientras se aplicaba un vacío a una ranura situada en frente de los cabezales de pulverización bajo la cinta portadora de malla abierta. Bajo la cinta portadora y frente a los cabezales de pulverización había situada una ranura de vacío, de 25 cm de largo y 0,5 cm de ancho que se unió a un vacío húmedo seco Dayton Electric, modelo 2Z974B (Dayton Electric, Chicago, Ill.). Se hizo pasar cada banda de muestra por el hidrocargador dos veces (consecutivamente una vez por cada lado) mientras se pulverizaba, y a continuación dos veces sin pulverizar solo con el vacío para eliminar el exceso de agua. Las bandas se dejaron secar completamente al aire durante la noche antes del ensayo del filtro.

65

Tabla 2

Núm. de muestra	Datos de descarga de rayos X			QF a 60 min	% Índice Pen
	QF	%Pen a 30	%Pen a 60		
Ejemplo 1 local	1,96	63,90	73,20	0,11	1883
Ejemplo 2 local	2,07	43,80	58,00	0,17	1252
Ejemplo 3 local	2,08	42,90	67,60	0,13	1699
Ejemplo 4 local	2,28	52,40	56,80	0,19	1248
Ejemplo 5 local					
Ejemplo 6 local					
Ejemplo 7 local	2,41	5,19	25,60	0,43	584
Ejemplo 8 local	2,37	8,64	28,60	0,36	663
Ejemplo 9 local	2,44	5,82	22,40	0,53	473
Ejemplo 1 remoto					
Ejemplo 2a remoto					
Ejemplo 2b remoto					
Ejemplo 3 remoto	2,27	17,20	42,10	0,26	868
Ejemplo 4 remoto	2,39	8,61	27,80	0,39	634
Ejemplo 5 remoto	2,38	5,89	19,70	0,48	513
Ejemplo 6 remoto	2,30	16,90	36,40	0,34	683

5 Los datos de la Tabla 2 muestran que las muestras presenten niveles adecuados de carga eléctrica en comparación con muestras comparativas de técnicas conocidas. Algunas de las mejores muestras todavía tenían niveles significativos de filtración mejorada de electret, es decir,  $QF_{60}$  superior a  $0,02 \text{ Pa}^{-1}$  ( $0,2(\text{mm de H}_2\text{O})^{-1}$ ) incluso 60 minutos después de la exposición a los rayos X.

#### 10 Análisis de la superficie y resultados de eficacia

Las muestras se analizaron para determinar el % de flúor atómico, la relación  $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}^+:\text{C}_2\text{F}_5^+$ ,  $Q_0$ ,  $Q_9$ , y  $Q_{100}$ . Los datos se presentan a continuación en la Tabla 3:

Tabla 3

15

Núm. de muestra	Velocidad de la banda (m/min (pie/min))	XPS	ToF-SIMS	$Q_0$	$Q_9$	$Q_{100}$
		% F	$\text{C}_3\text{F}_4\text{H}^+/\text{C}_2\text{F}_5^+$			
Ejemplo 1 local	12,8 (42)	38,7	1,663	1,99	1,32	0,23
Ejemplo 2 local	10,7 (35)	42	1,361	2,12	1,62	0,29
Ejemplo 3 local	8,5 (28)	40,3	1,523	2,13	1,42	0,60
Ejemplo 4 local	8,5 (28)	43	1,331	2,22	1,70	0,65
Ejemplo 5 local	8,5 (28)	47,3	0,781	2,41	1,98	1,22
Ejemplo 6 local	4,3 (14)	49	0,493	2,79	2,06	1,42
Ejemplo 7 local	4,3 (14)	49	0,664	2,35	1,48	1,25
Ejemplo 8 local	4,3 (14)	49,3	0,632	2,35	1,67	1,30
Ejemplo 9 local	2,1 (7)	52,3	0,317	2,37	1,59	1,50
Ejemplo 1 remoto	15,5 (51)	43,3	1,695	2,45	2,04	1,03
Ejemplo 2a remoto	15,5 (51)	43,3	1,691	1,79	1,60	0,77
Ejemplo 2b remoto	15,5 (51)	45	1,699	1,79	1,60	0,77
Ejemplo 3 remoto	10,7 (35)	48	1,365	2,25	1,78	0,69
Ejemplo 4 remoto	8,5 (28)	50,3	1,403	2,25	1,76	1,00
Ejemplo 5 remoto	4,3 (14)	55	0,888	2,29	1,59	1,39
Ejemplo 6 remoto	2,1 (7)	57	0,949	2,18	1,84	1,44

Los datos en la Tabla 3 comparan análisis de superficie para muestras tratadas mediante plasma local comparativo y los procesos de fluoración con plasma remoto. Los datos de esta tabla muestran que las dos

técnicas de tratamiento con plasma producen una banda que muestra una misma capacidad en la prueba QF, pero tienen diferente carácter de superficie visto en el análisis ToF-SIMS y XPS.

5 La Fig. 7 muestra un gráfico de datos de relación XPS %F vs.ToF-SIMS  $C_3F_4H^+/C_2F_5^+$ . Se ha representado una línea de regresión a través de los puntos de plasma local para dar la línea de fluoración local. De forma similar, se ha representado una línea de regresión a través de los puntos de plasma remoto para dar la línea de fluoración remota. El valor  $R^2$  (una medida de la bondad del ajuste, donde  $R^2 = 1$  para un ajuste perfecto) para la línea de fluoración local es 0,985, y la ecuación de la línea es  $y = -0,1037x + 5,7098$ .

10 El valor  $R^2$  para la línea de fluoración remota es 0,940, y la ecuación de la línea es  $y = -0,0610x + 4,364$ .

Para distinguir entre bandas fluoradas de forma local o remota, se han construido tres líneas de umbral de fluoración remota (RFT) a partir de la relación y los datos de % de flúor atómica, como se ilustra en la figura 7. La línea RFT1 discurre paralela a la línea de fluoración local y tiene la siguiente ecuación:

15

$$(1) y = -0,1037x + 5,9188.$$

Para un nivel de fluoración superior a 54 %, la línea RFT1 adopta un valor constante de  $y = 0,32$ . El desplazamiento adicional de la línea RFT1 se basa en la predicción estadística del valor posiblemente máximo para una banda fluorada localmente para un nivel de % F dado. Las bandas BMF que tienen una relación  $C_3F_4H^+/C_2F_5^+$  que cae por encima de la línea RFT1 a un % F dado se pueden distinguir de las bandas fluoradas localmente.

20

La línea RFT3 discurre paralela a la línea de fluoración remota y tiene la siguiente ecuación:

25

$$(3) y = -0,0610x + 4,191.$$

El desplazamiento negativo de la línea RFT3 se basa en la predicción estadística del valor posiblemente mínimo para una banda fluorada de forma remota para un nivel de % F dado. Para una banda BMF que tienen una relación  $C_3F_4H^+/C_2F_5^+$  que cae por encima de la línea RFT3 a un % F dado hay una probabilidad muy alta de que la banda se haya fluorado de forma remota.

30

La línea RFT2 tiene la siguiente ecuación:

35

$$(2) y = -0,08235x + 5,0549.$$

La línea RFT2 es la línea que corta las líneas RFT1 y RFT3. Para un nivel de fluoración superior a 56 %, la línea RFT2 adopta un valor constante de  $y = 0,44$ . Para una banda BMF que tienen una relación  $C_3F_4H^+/C_2F_5^+$  que cae por encima de la línea RFT2 a un % F dado hay una probabilidad muy alta de que la banda se haya fluorado de forma remota.

40 La invención puede sufrir varias modificaciones y alteraciones sin alejarse de su ámbito. Asimismo, esta invención no está limitada por lo descrito anteriormente, sino que está controlada por las limitaciones establecidas en las siguientes reivindicaciones y cualquier equivalente de las mismas.

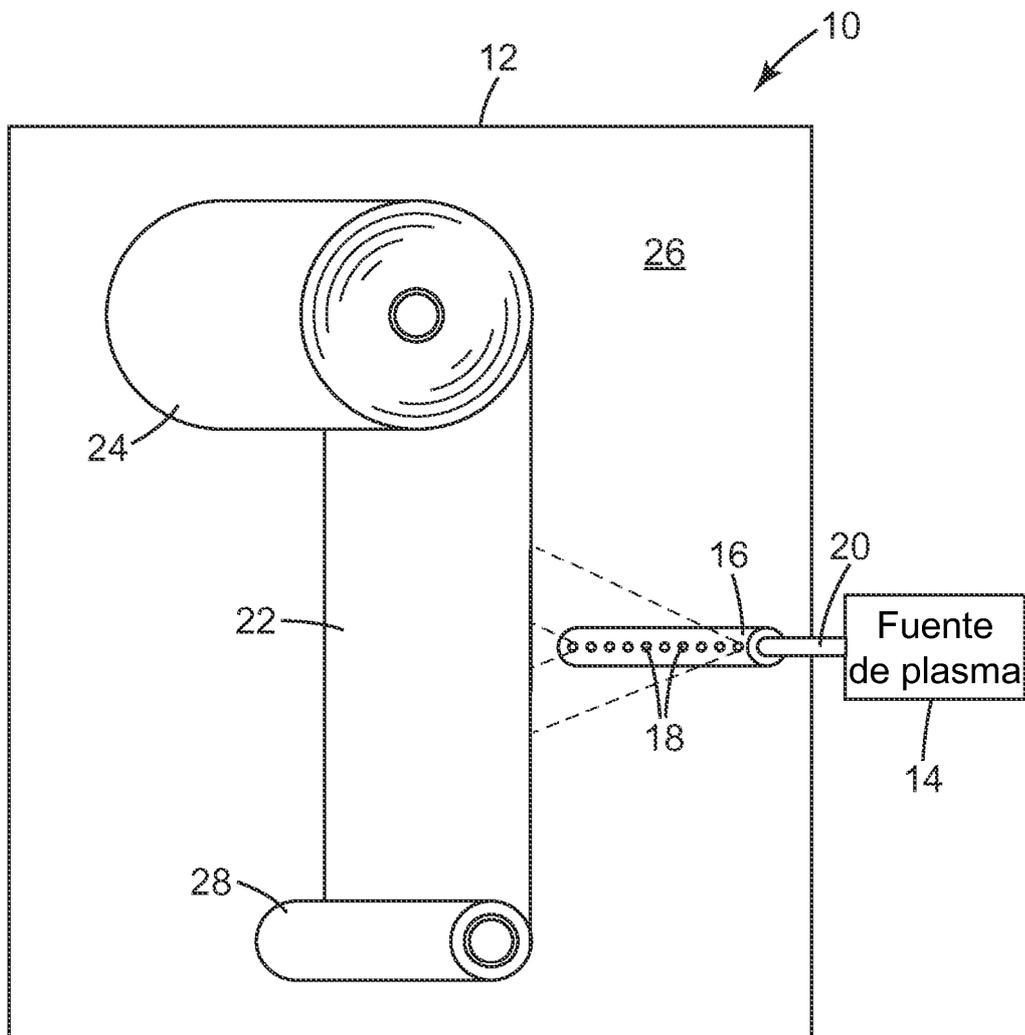
45 Esta invención también se puede practicar adecuadamente en ausencia de cualquier elemento no descrito específicamente en la presente memoria.

**REIVINDICACIONES**

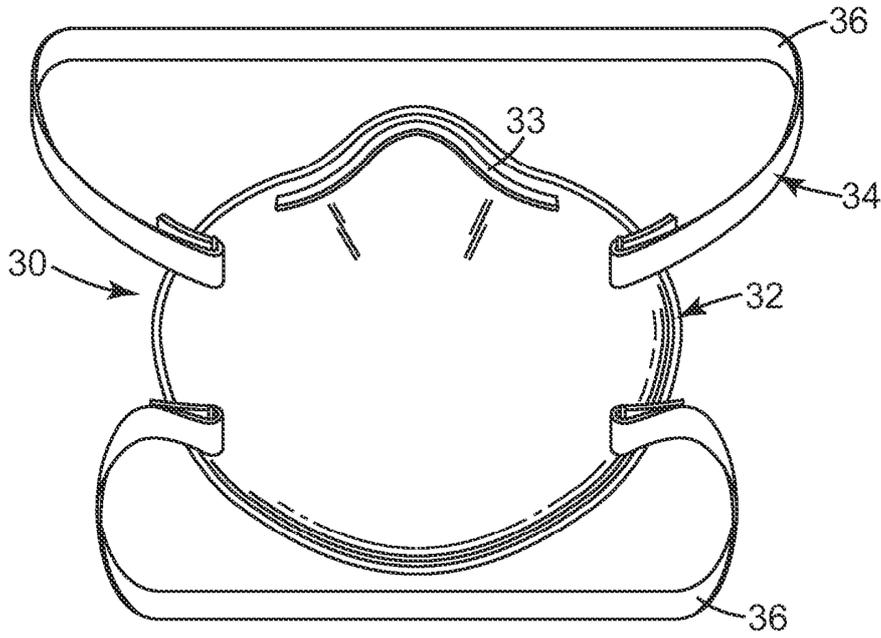
1. Un método de fabricación de una banda fibrosa fluorada, cuyo método comprende:
  - 5 proporcionar una banda no tejida que contiene fibras poliméricas;  
 crear un plasma que contiene átomos de flúor en una primera ubicación; y  
 poner en contacto la banda no tejida con productos procedentes del plasma en una segunda  
 ubicación remota con respecto a la primera ubicación para permitir que los átomos de flúor sean  
 10 transferidos a las superficies de las fibras poliméricas, en donde los productos de plasma se  
 distribuyen a la banda no tejida en una cámara remota con respecto a la primera ubicación a través  
 de un colector mediante un conducto.
  2. El método de la reivindicación 1, en donde el colector está separado una distancia de 2 a 30 centímetros  
 15 de la banda.
  3. El método de la reivindicación 2, en donde el colector está colocado para atravesar la anchura de la banda  
 y tiene una serie continua de aberturas o hasta aproximadamente una abertura cada 8 centímetros.
  4. El método de la reivindicación 1, en donde el colector comprende aluminio, acero inoxidable, níquel,  
 20 fluoropolímeros o combinaciones de los mismos.
  5. El método de la reivindicación 1, en donde el colector atraviesa el ancho de banda e incluye un medio de  
 distribución, y en donde la banda se desplaza desde un primer rodillo a un segundo rodillo en una  
 primera dirección, extendiéndose el medio de distribución en dirección normal a la primera dirección.  
 25
  6. El método de la reivindicación 1, en donde la banda tiene un espesor de 0,25 a 5 mm y tiene una  
 anchura superior a 1 metro.
  7. Un método de fabricación de un electret fibroso no tejido, cuyo método comprende:
    - 30 fluorar una banda no tejida en una cámara, con productos de plasma desde un plasma que se ha  
 creado en una primera ubicación remota con respecto a la cámara en donde se produce la  
 fluoración, en donde los productos de plasma se distribuyen a la banda no tejida en una cámara  
 remota con respecto a la primera ubicación a través de un colector mediante un conducto, en  
 35 donde la banda no tejida contiene fibras poliméricas que tienen una resistividad volumétrica de  
 $10^{14}$  ohm·cm o superior a temperatura ambiente; y  
 cargar eléctricamente la banda fibrosa no tejida fluorada.
    8. El método de la reivindicación 7, en donde las fibras poliméricas comprenden polipropileno y tienen una  
 resistividad volumétrica de  $10^{16}$  ohm·cm o superior.  
 40
    9. El método de la reivindicación 8, en donde la banda no tejida tiene un peso base de 2 a 500 gramos por  
 metro cuadrado.
    - 45 10. El método de la reivindicación 7, en donde el electret fibroso no tejido resultante presenta un valor Q9 de  
 $1,5 \text{ mm H}_2\text{O}^{-1}$  o superior cuando se analiza según el ensayo de envejecimiento Q9.



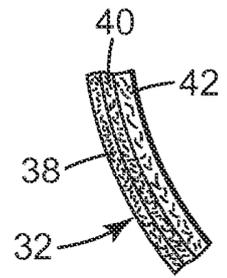
*Fig. 1*



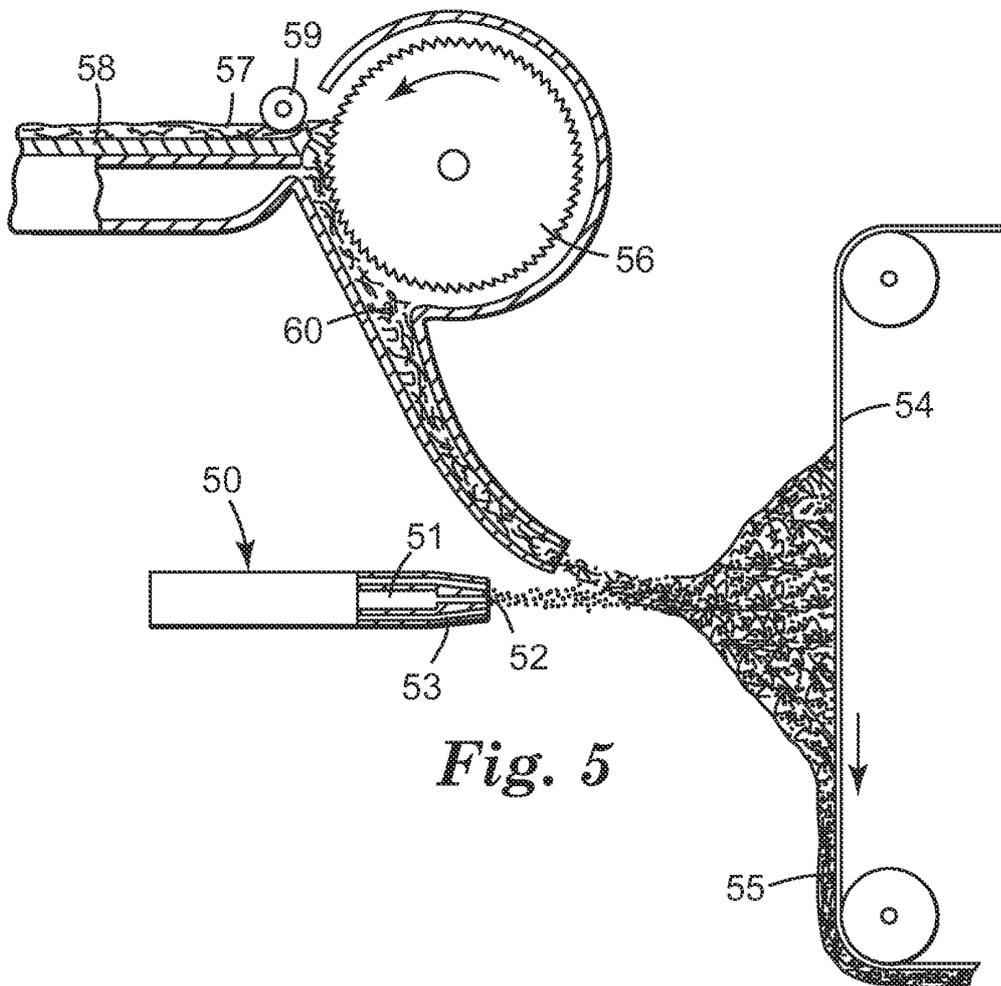
*Fig. 2*



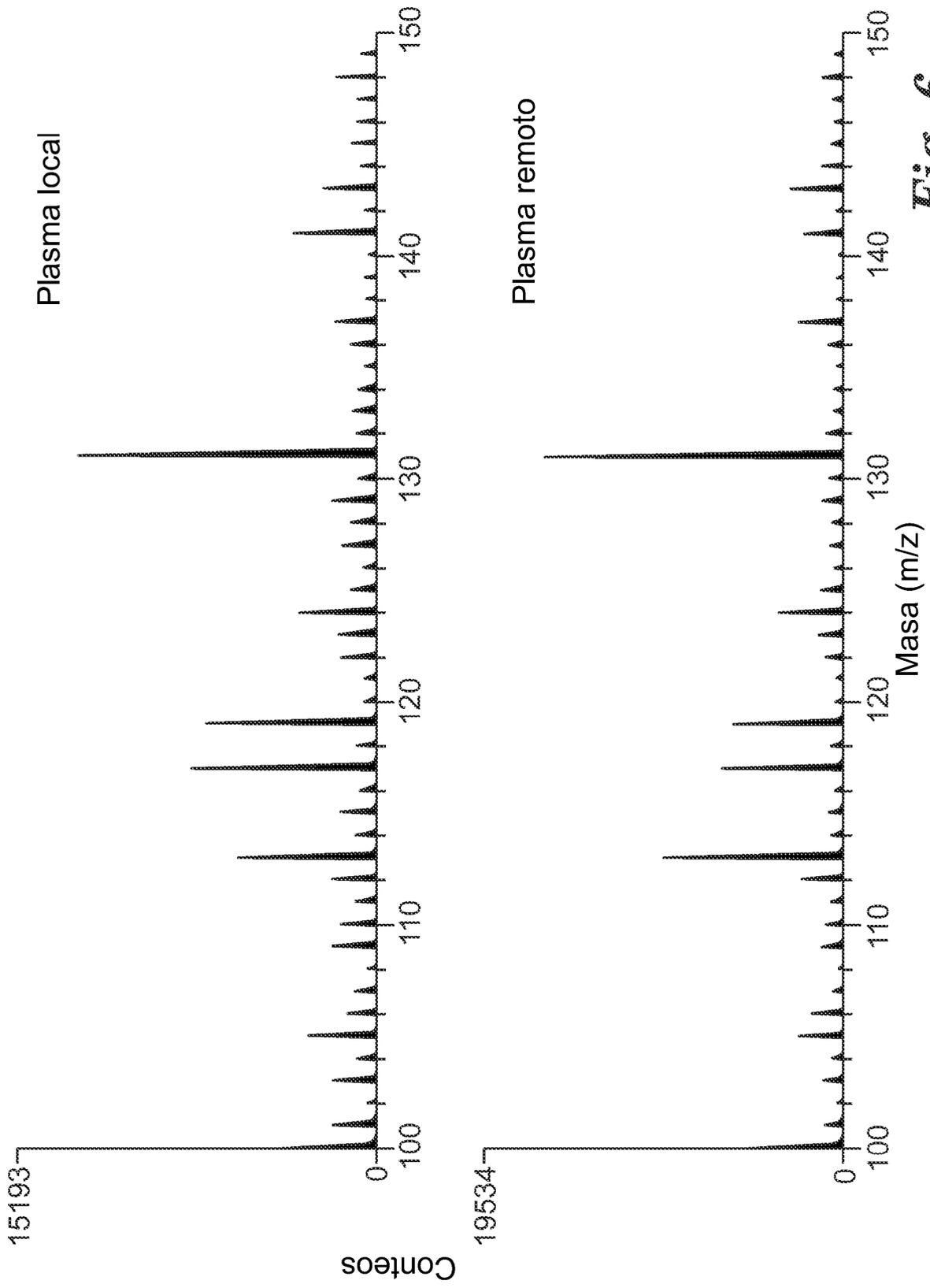
*Fig. 3*



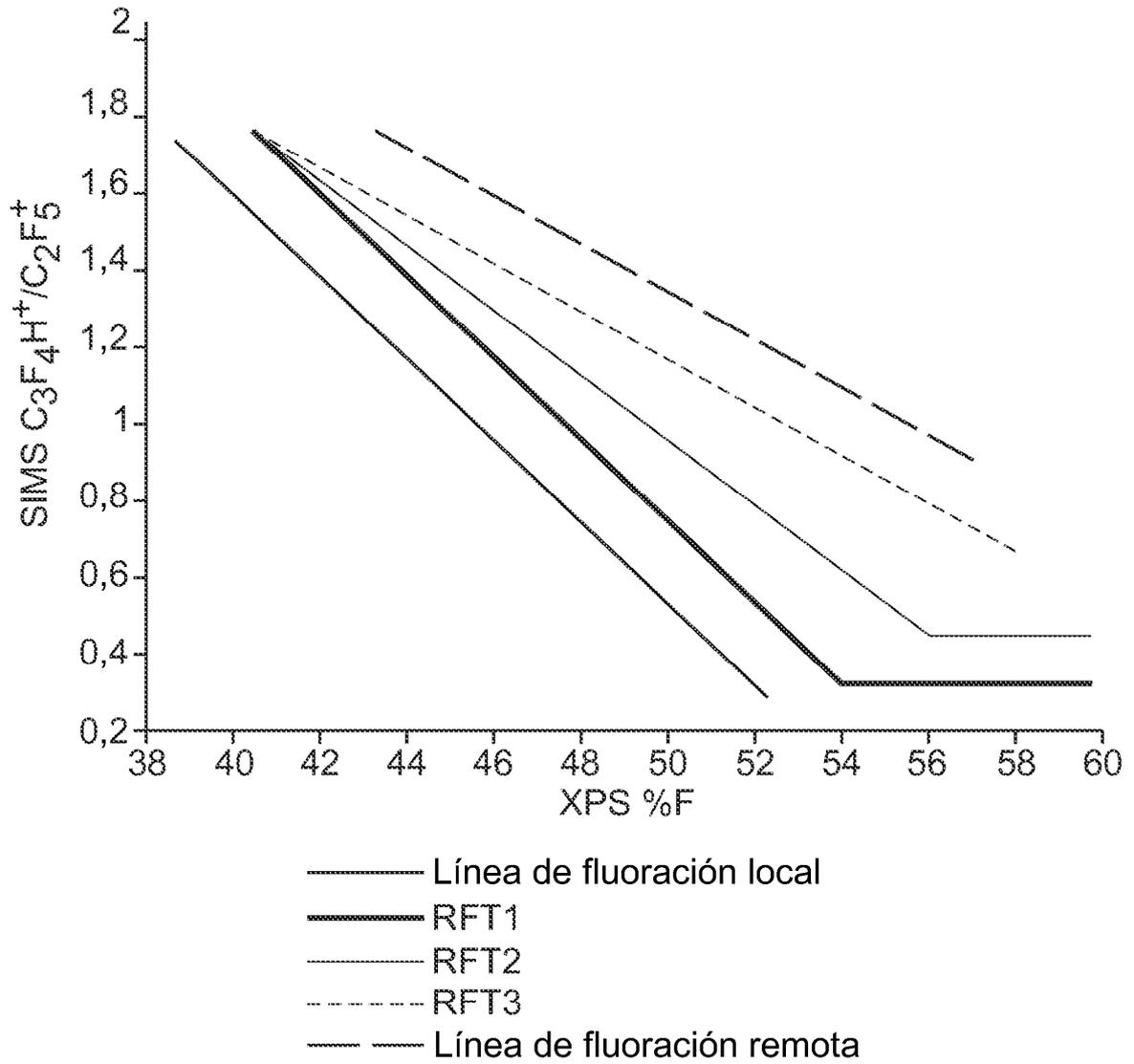
*Fig. 4*



*Fig. 5*



*Fig. 6*



*Fig. 7*