

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 194**

51 Int. Cl.:

B01D 39/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2006 PCT/US2006/015805**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.11.2006 WO06118902**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2006 E 06751486 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 1877156**

54 Título: **Artículo electret que tiene heteroátomos y una baja relación de fluorosaturación**

30 Prioridad:

02.05.2005 US 120049

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

29.05.2018

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M CENTER, P.O. BOX 33427
ST. PAUL, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**KIRK, SETH M.;
SPARTZ, GERALD R.;
JONES, MARVIN E.;
PACHUTA, STEVEN J. y
HUBERTY, JOHN S.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 670 194 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

Artículo electret que tiene heteroátomos y una baja relación de fluorosaturación

5 La presente invención se refiere a un artículo electret que comprende un material polimérico al que se ha impartido una carga eléctrica, que incluye uno o más tipos de heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en azufre, nitrógeno, boro, silicio, y combinaciones de los mismos, en donde los heteroátomos están presentes en el artículo electret en aproximadamente un 100 % por encima del valor de fondo, que tiene una relación de fluorosaturación superior a 0 e igual o inferior a 180, y que tiene un porcentaje atómico de flúor igual o superior al
10 40 % y en donde el material polimérico es no conductor, y en donde el artículo electret presenta una carga electret persistente. El artículo electret de la presente invención es resistente a la degradación de carga debida a la exposición a altas temperaturas durante períodos de tiempo prolongados.

Antecedentes

15 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.

25 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.

30 Además de estructuras fibrosas, los medios de filtro con microestructuras o microcanales se han cargado eléctricamente para mejorar la capacidad de filtración (ver, por ejemplo, US-6.524.488, concedida a Insley y col.).

35 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).

40 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. 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
50 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.
55 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.

60 US-4.557.945 A se refiere a un proceso para la fluoración de superficie de un polímero sintético o natural que contiene carbono capaz de formar un enlace carbono-flúor tras la fluoración, en un reactor de descarga luminiscente, utilizando fluoruros inorgánicos como agente de fluoración.

65

WO 00/01737 A describe un electret que incluye un artículo polimérico de superficie modificada que tiene fluoración de superficie producida mediante fluoración del artículo polimérico. El electret puede ser una banda fibrosa no tejida que comprende microfibras eléctricamente cargadas, donde la banda tiene fluoración que incluye grupos CF_3 y CF_2 sobre la superficie de las fibras en una relación $CF_3:CF_2$ de al menos 0,45.

Aunque los electretos fluorados son adecuados para muchas aplicaciones de filtración, algunos filtros 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. Existen aplicaciones en las que el medio de filtro electret debe ser resistentes frente a degradaciones de carga a altas temperaturas durante períodos de tiempo prolongados. La presente invención abajo descrita hace frente a esta necesidad y proporciona por tanto un artículo electret que tiene buenas propiedades de filtración de nebulizado oleoso aun cuando se expone a altas temperaturas durante períodos de tiempo prolongados.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un nuevo artículo polimérico fluorado según la reivindicación 1. Los inventores descubrieron que un artículo electret polimérico que tiene dichas características puede presentar una capacidad de filtración mejorada en condiciones de carga térmica.

En la presente memoria se describe también un método de fabricación de un artículo electret fluorado, método que comprende: (a) fluorar un artículo polimérico no conductor en un plasma generado en atmósfera controlada que contiene una especie que contiene flúor y una especie que contiene nitrógeno, produciéndose la fluoración a una presión inferior a la atmosférica; y (b) transmitir una carga eléctrica persistente al artículo polimérico. Según el método, la etapa de fluoración se produce en un plasma en presencia de una especie que contiene nitrógeno y a presión inferior a la atmosférica. Los solicitantes descubrieron que los artículos electret hechos según la presente invención pueden tener unas propiedades químicas de superficie diferentes, propiedades que pueden proporcionar características de capacidad ventajosas.

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". El valor Q 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 resistentes frente a la degradación de carga a altas temperaturas. Los solicitantes demuestran que se pueden mantener datos de factor de calidad extraordinarios cuando los artículos electret de la invención se someten a ensayo tras una exposición acelerada de envejecimiento a alta temperatura. En concreto, los solicitantes han descubierto que los artículos electret de la invención pueden proporcionar factores de calidad extraordinarios tras 9 horas de envejecimiento a 100 °C. El valor Q que se obtiene a partir de esta prueba se denomina "Q9". Los artículos electret de la invención pueden mantener una buena eficacia de filtración a pesar de "envejecerse" a altas temperaturas durante un período de tiempo prolongado.

Estas y otras características o ventajas de la invención se muestran y se describen de forma más detallada en los dibujos y en la descripción detallada de esta invención, en donde las referencias numéricas se utilizan para representar partes similares. Sin embargo, se entiende que los dibujos y la descripción solo se utilizan con fines ilustrativos y no deben leerse de un modo que limitaría indebidamente el ámbito de esta invención.

Glosario

Los términos indicados a continuación tendrán los significados que se definen:

"aerosol" significa un gas que contiene partículas suspendidas en forma sólida o líquida;

"porcentaje atómico de flúor" significa la cantidad de flúor determinado según el Método de Determinación de la Concentración de Superficie de Flúor utilizando Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS);

"valor de fondo" significa el punto bajo el cual una señal espectroscópica ya no puede distinguirse del ruido del sistema (para todos los heteroátomos distintos del nitrógeno; el valor de fondo del nitrógeno es 0,0040);

"contaminantes" significan partículas y/u otras sustancias que generalmente no se pueden considerar partículas pero que pueden ser nocivas si se respiran (p. ej., vapores orgánicos);

"dieléctrico" significa que no conduce la corriente eléctrica continua;

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

"carga eléctrica" significa que existe una separación de cargas;

“fibroso” significa que tiene fibras y posiblemente otros ingredientes;

5 “banda fibrosa electret” se refiere a una banda tejida o no tejida que contiene fibras y que posee al menos una carga eléctrica cuasi-permanente;

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

10 “especies que contienen flúor” significa moléculas y restos que contienen átomos de flúor, incluidos, p. ej., átomos de flúor, flúor elemental, y radicales que contienen flúor;

15 “heteroátomo” significa cualquier átomo distinto del carbono, hidrógeno, u oxígeno, átomo que es reactivo frente al flúor para formar un enlace estable, incluidos, aunque no de forma limitativa, P, N, B, Si, y S (el heteroátomo se considera presente en el material polimérico si se encuentra por encima de su “valor de fondo” como se indica en “Determinación de heteroátomos”);

“no conductor” significa que posee una resistividad volumétrica superior a aproximadamente 10^{14} ohm-cm a temperatura ambiente (22 °C);

20 “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;

25 “carga eléctrica persistente” significa que la carga eléctrica reside en el artículo electret durante al menos la vida útil comúnmente aceptada del producto en el que se utiliza el artículo electret;

“plasma” significa un estado de la materia en el que las moléculas o átomos están eficazmente ionizados permitiendo que las cargas fluyan libremente;

30 “polímero” significa un material orgánico que contiene unidades o grupos moleculares repetidos enlazados, que están dispuestos de forma regular o irregular;

“polimérico” significa que contiene un polímero y, posiblemente, otros ingredientes;

35 “material polimérico formador de fibras” significa una composición que contiene un polímero, o que contiene monómeros que pueden producir un polímero, y que posiblemente contienen otros ingredientes, y que se pueden conformar en fibras sólidas;

40 “cuasi-permanente” significa que la carga eléctrica se encuentra en el artículo en condiciones atmosféricas ambientales (22 °C, 101.300 Pascales (Pa) de presión atmosférica, y un 50 % de humedad) durante un periodo de tiempo lo suficientemente largo para poderlo medir de forma significativa;

45 “fibra básica” se refiere a fibras que se cortan a una longitud generalmente definida, de forma típica de aproximadamente 2 centímetros a aproximadamente 25 centímetros y de forma típica tienen un diámetro de fibra de al menos 15 micrómetros;

“fluoración de superficie” significa la presencia de átomos de flúor sobre una superficie (p. ej., la superficie de un artículo polimérico);

50 “de superficie modificada” significa que la estructura química en la superficie se ha modificado con respecto a su estado original;

“termoplástico” significa un material polimérico que se ablanda cuando se expone al calor y que se endurece cuando se enfría sin experimentar un cambio químico apreciable; y

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

Breve descripción de los dibujos

60 La Fig. 1 es una vista en perspectiva de una máscara **10** respiratoria desechable que puede usar el medio de filtro electret de la presente invención;

la Fig. 2 es una sección transversal del cuerpo **12** de la máscara respiratoria **10** ilustrada en la Fig. 1, que muestra una capa **20** de filtro electret fibrosa;

65

la Fig. 3 es una vista en perspectiva de una máscara respiratoria **24** que tiene un cartucho **28** de filtración que puede incluir el medio de filtro electret de la presente invención;

la Fig. 4 es una ilustración de un artículo **40** electret no fibroso de la presente invención; y

la Fig. 5 es una ilustración del espectro ToF-SIMS correspondiente a una banda de BMF fluorada que señala una especie $C_4F_9^-$.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Para describir realizaciones preferidas de la invención, se utilizará terminología específica en aras de la claridad. No se pretende, sin embargo, que la invención quede limitada a los términos específico así seleccionados, y se debe entender que cada término así seleccionado incluye todos los términos equivalentes que funcionan de manera similar.

Las bandas 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. También se pueden utilizar bandas hechas utilizando combinaciones de dichas técnicas y a partir de 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 tienen un diámetro eficaz de aproximadamente 25 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 — ver, por ejemplo, las patentes estadounidenses RE30.782, RE32.171, US-3.998.916 y US-4.178.157, concedidas a Van Turnout.

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. De forma típica, 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 electret para varios objetivos, incluidos objetivos de sorbencia, objetivos 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 los artículos electret 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 incluye 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, poli(cloruros de vinilo), poliestireno, policarbonatos, tereftalato de polietileno, otros poliésteres, y combinaciones de estos polímeros y opcionalmente se pueden usar otros polímeros no conductores como material polimérico formador de fibras o para producir otros artículos electret.

Los artículos electret poliméricos, especialmente las fibras, también se pueden extrudir o conformarse de otra forma, de modo que tengan múltiples componentes poliméricos — véase la patente US-4.729.371, concedida a Krueger y Dyrud y las patentes US-4.795.668 y US-4.547.420, concedida a 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 pueden estar formadas de dichos polímeros junto con otros aditivos adecuados. Son posibles aditivos los compuestos u oligómeros orgánicos de triazina térmicamente estables, donde los compuestos o los oligómeros contienen al menos un átomo de nitrógeno además del incluido en el anillo de 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, concedida a Rousseau y col. Otro aditivo conocido para mejorar los electrets 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-Geigy Corp.

No es necesario que las fibras utilizadas en la invención contengan ionómeros — especialmente copolímeros neutralizados con iones de metal— para producir un producto fibroso adecuado para aplicaciones de filtración. Las bandas electret fibrosas no tejidas se pueden producir de forma adecuada a partir de los polímeros arriba descritos sin contener del 5 al 25 por ciento en peso de ácido (met)acrílico con grupos ácidos parcialmente neutralizados con iones de metal.

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 artículo electret de acuerdo con la invención preferiblemente tiene una resistividad volumétrica de 10^{14} ohm-cm, o superior, a temperatura ambiente. Más preferiblemente, la resistividad volumétrica es 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 artículos electret tales como las fibras fundidas por sopado 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 electrets que comprenden bandas fibrosas poliméricas de material no tejido para filtros respiratorios suelen tener un “gramaje” en el intervalo de aproximadamente 2 a 500 gramos por metro cuadrado (g/m^2), de forma más típica de aproximadamente 20 a 150 g/m^2 . El gramaje es la masa por unidad de superficie de banda de filtro. El espesor de dicha banda fibrosa polimérica de material no tejido es, de forma típica, de aproximadamente 0,25 a 20 milímetros (mm), más preferiblemente 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 electret es, de forma típica, de aproximadamente 1 a 25, de forma más típica de aproximadamente 3 a 10.

Los artículos electret inventivos se pueden usar en máscaras de filtración que están adaptadas para cubrir al menos la nariz y la boca de un portador.

La Fig. 1 ilustra un ejemplo de una máscara **10** facial de filtración que se puede construir para contener una banda de material no tejido eléctricamente cargada que se produce según la presente invención. La porción **12** del cuerpo generalmente en forma de taza se puede adaptar de modo que encaje sobre la nariz y la boca del portador. La porción **12** 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 **12** de la máscara (normalmente, sobre prácticamente todo el área superficial) para eliminar los contaminantes del aire inhalado. Un clip **13** 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 **14** en forma de arnés para soportar el cuerpo **12** de la máscara sobre la cara del portador. Aunque en la Fig. 1 se ilustra un sistema de cinta doble, el arnés **14** puede utilizar solamente una tira **16**, y puede tener otras muchas configuraciones — véase, por ejemplo, la patente US-4.827.924, concedida a Japuntich y col., US-5.237.986, concedida a Seppalla y col., y US-5.464.010, concedida a Byram. 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 US-5.325.892, US-5.509.436, US-6.843.248, y US-6.854.463, concedidas a Japuntich y col.; ver también US-RE37.974, concedida a Bowers.

La Fig. 2 ilustra un ejemplo de una sección transversal de un cuerpo **12** de la máscara. El cuerpo **12** de la máscara puede tener una pluralidad de capas, tal como indican las referencias numéricas **18**, **20**, y **22**. 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 **18** puede ser una capa de conformación exterior, la capa **20** puede ser una capa de filtración, y la capa **22** puede ser una capa de conformación interior. Las capas **18** y **22** de conformación soportan la capa **20** de filtración y proporcionan forma al cuerpo **12** 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, concedida a Berg, US-4.807.619, concedida a Dyrud y col, US-5.307.796, concedida a Kronzer y col, US-5.374.458, concedida a Burgio, y US-4.850.347, concedida a 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.

La Fig. 3 ilustra otro respirador **24** que puede usar los artículos electret de la invención como filtro. El respirador **24** incluye un cuerpo **26** de máscara elastomérico que tiene un cartucho **28** de filtración fijado al mismo. El cuerpo **26** de la máscara incluye de forma típica una pieza **30** facial elastomérica que se ajusta de forma cómoda sobre la nariz y la boca de una persona. El cartucho **28** de filtración puede contener el medio de filtro electret de la invención para capturar contaminantes antes de que el portador los inhale. El elemento de filtro puede incluir el artículo de filtro electret polimérico de la invención por sí solo o junto con un filtro para gases tal como un lecho de carbón activado. Una cubierta o tamiz **32** poroso se puede proporcionar sobre el cartucho de filtración para proteger la superficie exterior del elemento de filtración. Los ejemplos de otros cartuchos de filtración donde se puede usar el medio de filtro electret inventivo se describen, por ejemplo, en un cartucho de filtración para un respirador, tal como el cartucho de filtración descrito en la patente US-Re. 35.062, concedida a Brostrom y col. o en la patente US-5.062.421, concedida a Burns y Reischel. Como se muestra en dichas patentes, se pueden usar múltiples cartuchos de filtración. El cartucho también se puede extraer y sustituir. Además, el medio de filtro de la invención se puede usar en los cartuchos de filtración de respiradores de aire purificado alimentados eléctricamente (PAPR). Se muestran ejemplos de PAPR en las patentes US-6.666.209 de Bennett y col. y US-6.575.165 de Cook y col. Además, el medio de filtro inventivo se puede usar en cartuchos de filtración para capuchas de evacuación — véase la patente US-D480.476 de Martinson y col., y US-6.302.103, US-6.371.116, US-6.701.925 de Resnick.

La Fig. 4 muestra una vista en perspectiva de una matriz **40** de medio de filtración. La estructura de la matriz **40** puede comprender múltiples canales **42** de flujo que tienen entradas **43** en un primer lado **44** de la matriz **40** y tiene salidas **46** en un segundo lado de la matriz **48**. Los canales de flujo se pueden definir mediante una capa **50** corrugada o microcorrugada y una capa **52** de tapón. La capa ribeteada **50** se puede unir a la capa **52** de tapón en uno o más picos o valles. Al apilar múltiples capas de elementos estructurados y planos, se puede conseguir una disposición con microcanales. Los canales de flujo tienden a tener una relación dimensional elevada, y las capas pelliculares están preferiblemente cargadas eléctricamente para proporcionar al artículo **40** buena eficacia de captura. La caída de presión a través de la matriz **40** desde el primer lado **44** al segundo lado **48** es poco importante.

Los artículos no fibrosos electret que se usan con fines de filtración pueden tomar, por tanto, la forma de una película conformada, una superficie microestructurada, o una multitud de canales microestructurados. Los ejemplos de artículos no fibrosos electret se describen en US-6.752.889 de Insley y col., US-6.280.824 de Insley y col., US-4.016.375 de Van Turnout, y US-2.204.705 de Rutherford.

Fluoración

Los electrets fluorados de la invención se pueden preparar transfiriendo especies que contienen flúor desde una fase gaseosa al artículo mediante reacción química, absorción, condensación, u otros medios adecuados. El artículo polimérico puede ser fluorado, de forma opcional en presencia de una descarga eléctrica modificadora de la superficie, seguido de carga del artículo para producir el electret fluorado. De forma alternativa, los artículos de la invención se pueden cargar en primer lugar y a continuación fluorar.

La superficie del artículo polimérico se puede modificar de modo que contenga átomos de flúor exponiendo el artículo polimérico a una atmósfera que incluye especies que contienen flúor. El proceso de fluoración se puede llevar a cabo a presión atmosférica, pero se lleva a cabo preferiblemente a una presión inferior a la atmosférica, más preferiblemente a presión reducida. “Presión reducida” significa una presión inferior a 700 Pascales (Pa). Preferiblemente, la presión es inferior a 140 Pa. El proceso de fluoración se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera controlada para evitar que los contaminantes interfieran 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 un 1 % en oxígeno u otros componentes no deseados, preferiblemente menos del 0,01 % 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, fluorocarbonos (p. ej., CF₄, C₃F₆), fluoruros inorgánicos tales como azufre fluorado (p. ej., SF₆), nitrógeno fluorado (p. ej., NF₃), y PF₃, BF₃, SiF₄, óxido de hexafluoropropileno (HFPO), octafluorotetrahidrofurano (OFTHF), 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 aplica durante el proceso de fluoración es capaz de modificar la química superficial del artículo polimérico cuando se aplica en presencia de una fuente de especies que contienen flúor. La descarga eléctrica 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 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. 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.

Otro proceso de fluoración puede incluir sumergir un artículo polimérico en un líquido inerte con respecto al flúor elemental, y borboteo gas flúor elemental a través del líquido para producir un artículo con superficie fluorada. Ejemplos de líquidos útiles que son inertes con respecto al flúor incluyen líquidos perhalogenados, p. ej., líquidos perfluorados tales como Performance Fluid PF 5052 (comercializado por 3M Company). El gas que contiene flúor elemental que se borbotea a través del líquido puede incluir gas inerte tal como, p. ej., nitrógeno, argón, helio, y combinaciones de los mismos.

Cuanto mayor es el valor de Q9, a un caudal dado, mejor es la capacidad de filtración del electret. Los electrets preferidos tienen un valor Q9 de al menos aproximadamente (1,5/9,81 Pa (1,5/mmH₂O)), preferiblemente al menos aproximadamente (1,7/9,81 Pa (1,7/mmH₂O)), más preferiblemente al menos aproximadamente (2,0/9,81 Pa (2,0/mmH₂O)). El valor Q9 se puede determinar según el ensayo indicado más adelante en la presente memoria. Mediante la presente invención se pueden alcanzar valores de corriente de descarga térmicamente simulada (TSDC) más altos, que corresponden a una mayor estabilidad térmica. Los electrets preferidos que contienen polipropileno tienen un valor máximo de TSDC superior a 130 °C, más preferiblemente superior a 140 °C.

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 del electret de la invención presenta de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 65 % atómico de flúor 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.

El electret tiene también una relación de fluorosaturación (FSR) en la superficie del electret inferior a aproximadamente 180, y puede ser inferior a aproximadamente 120. En el extremo inferior, la FSR es superior a aproximadamente 30 y de forma típica superior a aproximadamente 30 a 35. La relación de fluorosaturación, FSR, se puede determinar dividiendo el porcentaje atómico de flúor de una muestra por su relación de saturación/insaturación. El porcentaje atómico de flúor y la relación de saturación/insaturación se pueden determinar utilizando XPS y procedimientos de ToF-SIMS descritos más adelante en la presente memoria.

Para lograr la relación de fluorosaturación de la presente invención, los artículos electret se preparan (fluoran) preferiblemente en un sistema evacuado a una presión inferior a aproximadamente 4 Pascales y se vuelve a llenar con una alimentación continua de la atmósfera de fluoración deseada controlando el caudal de bombeo para lograr una presión de trabajo deseada. Los inventores descubrieron que es conveniente llevar a cabo la etapa de fluoración a una presión reducida utilizando una descarga alimentada con CA.

El heteroátomo o heteroátomos se consideran presentes en el artículo electret cuando se pueden detectar por encima de su “valor de fondo”. Los heteroátomos están presentes en el artículo electret en una cantidad aproximadamente un 100 % superior al valor de fondo, más preferiblemente superior en aproximadamente un 500 % al valor de fondo y, de forma aún más preferible, superior al valor de fondo en aproximadamente el 1.000 %. Los heteroátomos incluyen S, N, B y Si y combinaciones de los mismos. Otros heteroátomos pueden incluir, por ejemplo, P, As, U, W, Ti y Fe.

50 Transmisión de carga eléctrica

La carga electret se puede transmitir a los artículos poliméricos usando varios métodos. Los materiales poliméricos se pueden bombardear con partículas eléctricas cuando se extruden por el orificio de una matriz como se describe en US-4.215.682, concedida a Kubik y col. De forma alternativa, se ha utilizado la carga de corona con CC como en US-RE.30.782: 31.285 y 32.171, concedida a van Turnhout, y en US-4.375.718 y US-5.401.446, concedidas a Wadsworth y col., US-4.588.537, concedida a Klasse y col., y US-4.592.815, concedida a Nakao. Los artículos poliméricos se pueden cargar también poniéndolos en contacto con agua o con un líquido polar. Los documentos que describen la carga mediante el uso de agua — es decir, hidrocarga — incluyen 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. Los artículos electret se pueden cargar también exponiéndolos a líquidos polares distintos del agua, como se describe en US-6.454.986, concedida a Eitzman y col. La hidrocarga es un método preferido para transmitir carga a las fibras porque usa un material que se puede adquirir fácilmente, presenta un manejo sencillo y es respetuoso con el medio ambiente. La hidrocarga también proporciona valores Q9 superiores cuando se utiliza con la presente invención. El proceso de carga se puede aplicar a una o más superficies del artículo.

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 US-6.119.691, concedida a Angadjivand y col. Si la banda fibrosa también se somete a una operación de carga de 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 adecuadas presiones en el intervalo de 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. Un ejemplo de un dispositivo pulverizador adecuado es el aparato utilizado para entrelazar fibras hidráulicamente.

Los electrets fluorados formados mediante los métodos descritos en el presente documento son adecuados para su uso como, p. ej., elementos electrostáticos en dispositivos electroacústicos tales como micrófonos, auriculares y altavoces, filtros para fluidos, dispositivos de control de partículas de polvo en, p. ej., generadores electrostáticos de alta tensión, registradores electrostáticos, respiradores (p. ej., prefiltros, botes y cartuchos reemplazables), calefacción, ventilación, aire acondicionado, y máscaras faciales.

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 X (XPS) es una técnica de análisis de superficie que utiliza un haz de rayos X débiles ($\text{Al K}\alpha$, 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 de 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 $\text{Al K}\alpha$ y un analizador de espejo esférico. El espectrómetro tenía una potencia de rayos X igual o próxima a 168 vatios (W) (14 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 (μm) x 600 μm . 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) = 67 y % de carbono atómico = 33. Dichos valores muestran una excelente correspondencia con la estequiometría teórica del PTFE.

Los ajustes instrumentales del análisis y de carbono 1s 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	0,5	55	6

Método para determinar la relación de saturación/insaturación utilizando ToF-SIMS:

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).

El análisis ToF-SIMS se llevó a cabo en muestras utilizando un instrumento Physical Electronics Trift I (Eden Prairie, Minnesota), con un haz de iones primario de 15 kilovoltios (keV) Ga⁺ rasterizado sobre una superficie objetivo de muestra de 400 μm x 400 μm. 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 iones de fluorocarbono tanto en modos de iones positivos como negativos, llegando a una masa de 1000 unidades de masa atómicas (u) y superiores. El análisis de espectros de iones negativos de bandas fluoradas de C₃F₈ mostró que los iones de fluorocarbono podían separarse en series oligoméricas distintas, desde series completamente saturadas hasta series altamente insaturadas. Las series más prominentes eran las siguientes:
 C_nF_{2n+1}⁻, donde n = 1, 2,.... serie completamente saturada (ejemplos: C₄F₉⁻, C₈F₁₇⁻)
 C_nF_{2n-1}⁻, donde n = 3, 4,.... serie insaturada (ejemplos: C₄F₇⁻, C₈F₁₅⁻)
 C_nF_{2n-3}⁻, donde n = 6, 7,.... serie insaturada (ejemplos: C₇F₁₁⁻, C₈F₁₃⁻)
 C_nF_{2n-5}⁻, donde n = 8, 9,.... serie altamente insaturada (ejemplos: C₈F₁₁⁻, C₁₀F₁₅⁻)

Generalmente, estas series de iones muestran, cada una, una distribución de intensidad que tiende a disminuir para masas superiores. Las series de iones insaturadas son muy indicativas de la fluoración directa de una muestra, mientras que las series de iones insaturadas superiores a n = 3 son indicativas de un recubrimiento de fluoropolímero altamente ramificado depositado sobre la muestra.

La relación de saturación/insaturación (SUR) se calcula usando la siguiente ecuación:

$$SUR = C_s / C_u \text{ (adimensional)}$$

Dados:

$$C_s = \sum_{n=4}^8 C_n F_{2n+1} \text{ Conteo de iones saturados}$$

$$C_u = \sum_{n=4}^8 C_n F_{2n-1} + \sum_{n=6}^9 C_n F_{2n-3} + \sum_{n=8}^{10} C_n F_{2n-5} \text{ Conteo de iones insaturados}$$

Los valores de “C_xF_y” son conteos de iones para una estructura dada en las posiciones espectrales indicadas a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2

Estructura iónica	Masa nominal del espectro (m/z)	Masa inferior del espectro (m/z)	Masa superior del espectro (m/z)
C ₄ F ₉	219	218,329	219,953
C ₅ F ₁₁	269	268,146	270,036
C ₆ F ₁₃	319	318,218	319,981
C ₇ F ₁₅	369	368,174	369,953
C ₈ F ₁₇	419	418,146	419,942
C ₄ F ₇	181	180,356	181,87
C ₅ F ₉	231	230,312	231,843
C ₆ F ₁₁	281	280,191	281,887
C ₇ F ₁₃	331	330,218	331,87
C ₈ F ₁₅	381	380,312	381,887
C ₆ F ₉	243	242,191	243,887
C ₇ F ₁₁	293	292,174	293,942
C ₈ F ₁₃	343	342,202	343,925
C ₉ F ₁₅	393	392,174	393,942
C ₈ F ₁₁	305	304,163	305,914

C ₉ F ₁₃	355	354,191	355,87
C ₁₀ F ₁₅	405	404,229	405,831

Como ilustración del tipo de espectros, la Fig. 5 muestra un espectro de ToF-SIMS para una microfibra soplada (BMF) de polipropileno fluorada, de forma más específica, un registro espectral de una especie iónica C₄F₉⁻. Los gráficos proporcionan de forma progresiva un aumento centrado alrededor del ion C₄F₉⁻ para un valor m/z de 219. Como se indica en la parte inferior del gráfico, el conteo de iones para la especie C₄F₉⁻ en el intervalo definido entre m/z 218,329 y m/z 219,953 fue de 1520. Este sería el valor de conteo utilizado en el cálculo de la relación de saturación/insaturación (SUR). De este modo se realizaron conteos para especies saturadas e insaturadas para utilizarlas como datos de entrada para el cálculo de la relación SUR para un Ejemplo dado.

Relación de fluorosaturación

La relación de fluorosaturación (FSR) es un valor calculado que se determina dividiendo el % atómico de flúor (APF) de una muestra por su relación de saturación/insaturación (SUR) y se da como:

$$FSR = APF / SUR$$

Corriente de descarga térmicamente estimulada (TSDC)

Se llevaron a cabo estudios de corriente de descarga térmicamente estimulada (TSDC) utilizando un Solomat TSC/RMA modelo 91000 con un electrodo pivotante, comercializado por TherMold Partners, L.P., Thermal Analysis Instruments de Stamford, Conn. Se prepararon muestras de ensayo exponiéndolas en primer lugar a una carga de corona de CC para polarizar la carga atrapada previamente sustancialmente despolarizada. La carga de corona de CC se llevó a cabo en condiciones ambientales utilizando series horizontalmente dispuestas de cuatro barras de carga (obtenidas con la designación comercial "CHARGEMASTER PINNER ARC RESISTANT CHARGING BAR" de Simco Company, Hatfield, Pennsylvania). Las barras de carga se espaciaron con una distancia de centro a centro entre barras de 1 y 2, 2 y 3, y 3 y 4 de 7,6 cm, 8,3 cm, y 9,5 cm respectivamente. Cada barra de carga se situó 3,5 cm por encima de una placa de metal conectada a tierra correspondiente.. Se aplicó un voltaje de + 29 kilovoltios (con respecto a las placas de metal conectadas a tierra) a cada barra de carga. Las muestras se cargaron colocándolas sobre una cinta continua en movimiento (2,54 cm/s) (componente número 8882802A, obtenida de Light Weight Belting Corporation, Minneapolis, Minnesota) que pasaba entre las barras de carga y las placas de metal, de forma que la cinta mantenía el contacto con las placas de metal.

Para determinar el valor de TSDC, se colocaron muestras de banda tratadas con corona entre electrodos en el instrumento de ensayo TSC/RMA Solomat. En el instrumento Solomat, se dispuso un termómetro en posición adyacente a una muestra, pero sin tocarla, para registrar la temperatura de descarga. Las muestras de banda eran ópticamente densas, es decir, no había orificios visibles a través de la banda de muestra. Las muestras eran también lo suficientemente grandes como para cubrir por completo el electrodo de contacto superior del instrumento Solomat. Para asegurar un buen contacto eléctrico con los electrodos, se comprimió el espesor de las muestras de banda en aproximadamente un factor de 10. Con la muestra fijada en el instrumento, se purgó aire desde la cámara de muestra utilizando helio a una presión de aproximadamente 110 kPa. Se utilizó enfriamiento con nitrógeno líquido para enfriar la cámara hasta una temperatura de aproximadamente 5 °C.

Durante el procedimiento de ensayo se mantuvo una muestra a 5 °C durante 5 minutos con el campo apagado y a continuación se calentó a de 5 °C/min mientras se medía la corriente de descarga. Las densidades de carga se pueden calcular a partir de cada pico espectral de TSDC dibujando una línea de base entre los mínimos en cada lado de un pico seleccionado e integrando el área bajo el pico. El máximo del pico se define como la temperatura a la que la corriente de descarga alcanza un valor máximo.

Factor de calidad de estabilidad térmica (Q9)

El factor de calidad de estabilidad térmica (Q9) se determinó para una muestra de ensayo acondicionando primero la muestra en un horno durante nueve horas a 100 °C. La muestra acondicionada se dejó enfriar y se sometió a un ensayo de penetración de partícula. El Q9 es un valor calculado basado en la medida de la penetración de partícula de pequeñas partículas de ftalato de dioctilo (DOP) conforme se filtran a través de la muestra de ensayo. La penetración de partícula se determinó utilizando un analizador de filtro automatizado, CertiTest, de TSI, Inc., St. Paul, MN. Se fijó el caudal del instrumento a 42,5 dm³/min (42,5 litros/minuto (l/min)), lo que correspondía a una velocidad frontal de 6,9 centímetros por segundo (cm/s). Se apagó el neutralizador de partículas del sistema. Se midió la caída de presión a lo largo de la muestra correspondiente a una velocidad de cara expuesta de 6,9 cm/s utilizando un manómetro electrónico. Se registró la caída de presión en Pascales (Pa) (milímetros de agua (mm H₂O)). La penetración de DOP y la caída de presión se utilizan para calcular el valor Q9 a partir del logaritmo natural (ln) de la penetración DOP con la siguiente fórmula:

$$Q9[1/9,81 Pa (1/mm H_2O)] = \frac{-\ln\left(\frac{\text{Penetración-DOP}(\%)}{100\%}\right)}{\text{Caída Presión}[Pa (mm H_2O)]}$$

Un valor Q9 mayor indica una mejor capacidad de filtración tras el acondicionado con calor. Un valor Q9 inferior se corresponde a una menor capacidad de filtración tras la exposición al calor.

5

Diámetro efectivo de fibra

Se calculó el diámetro efectivo de fibra promedio (EFD) de una muestra de banda en micrómetros utilizando la ecuación número 12 y un caudal de aire de 32 dm³/min (32 l/min) según el método descrito en Davies, C. N., *The Separation of Airborne Dust and Particles*, Institution of Mechanical Engineers, London, *Proceedings* 1B, 1952.

10

Solidez de la banda

La solidez de la banda se determinó dividiendo la densidad aparente de una banda por la densidad de los materiales que constituyen la banda. La densidad aparente es el gramaje de una banda (relación de peso de banda a su superficie específica) dividido por su espesor. La densidad aparente de una banda se determinó midiendo el peso y el espesor de un área conocida de la banda.

15

El espesor de la banda se determinó colocando una muestra de banda sobre un soporte plano y haciendo descender una placa (9,81 de diámetro, 230 g) sobre la muestra a una presión de carga de 298 Pascales. Con la muestra cargada, se midió la distancia entre la placa y el soporte plano. Dividiendo el peso de la muestra de banda por el área de la muestra se obtuvo el gramaje (BW) de la muestra, que se indica en gramos por centímetro cuadrado (g/cm²). La densidad aparente se determinó dividiendo el gramaje de la banda por su espesor y se indica en gramos por centímetro cúbico (g/cm³). La solidez de la banda (S) se determinó dividiendo la densidad aparente de la banda por la densidad del material del que estaba formada la banda. La densidad del polímero o de los componentes del polímero se puede medir mediante medios estándar si el proveedor no especifica la densidad del material. La solidez (S) se indica como una fracción adimensional del contenido en sólidos de una muestra dada en tanto por ciento y se calcula del siguiente modo:

20

25

$$S = \frac{\rho_{\text{banda}}}{\rho_{\text{material}}} \times 100\%$$

30

Determinación de heteroátomos

La presencia de heteroátomos en la superficie de un material se determinó utilizando ToF-SIMS. La cantidad del heteroátomo, con respecto a otras especies atómicas, se determinó tomando la relación de conteos integrados para los iones de heteroátomo frente a los conteos totales del espectro. La Tabla 3 indica las especies heteroatómicas que se utilizaron para determinar la incorporación de heteroátomos en los ejemplos:

35

Tabla3

Heteroátomo	Estructura iónica	Posición del pico espectral (m/z)
S	SF ₃ ⁻	89
S	SF ₅ ⁻	127
N	CF ₂ N ⁻	64
N	CF ₄ N ⁻	102
N	C ₂ F ₄ N ⁻	114
N	C ₂ F ₆ N ⁻	152
N	C ₃ F ₆ N ⁻	164
N	C ₃ F ₈ N ⁻	202
N	C ₄ F ₈ N ⁻	214
B	¹⁰ B ⁺	10
B	¹¹ B ⁺ (isótopos de boro)	11
Si	²⁸ Si ⁺	28
Si	²⁹ Si ⁺	29
Si	³⁰ Si ⁺ (isótopos de silicio)	30

40

Los heteroátomos incluyen de forma típica nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y boro. Los contenidos significativos en heteroátomo que producen las ventajas descritas en la invención son los superiores a un nivel de fondo detectable. En la Tabla 4 se indican valores de fondo de heteroátomos, determinados a partir de la relación de heteroátomos de ToF-SIMS. Para considerarlos ventajosos, los heteroátomos deben estar por encima del "valor de fondo". En general, los valores de fondo pueden ser de hasta 0,001, pero, debido a la prevalencia del nitrógeno en la atmósfera, el valor de fondo del nitrógeno es significativamente superior a los de otros heteroátomos considerados.

Tabla 4

Ion	Valor de fondo
Ion boro (+)	0,0003
Ion silicio (+)	0,0007
Ion azufre (-)	0,0006
Ion nitrógeno (-)	0,0040

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos se han seleccionado meramente para ilustrar de forma adicional características, ventajas y otros detalles de la invención. Debe entenderse, sin embargo, de forma expresa que, aunque los Ejemplos sirven para este fin, los ingredientes y cantidades específicos utilizados, así como otras condiciones y detalles no deben considerarse de modo que limiten indebidamente el ámbito de la presente invención.

Procedimientos de preparación de banda general, tratamiento de plasma, y carga electret

Las bandas de microfibras sopladas (BMF) utilizadas en los ejemplos se prepararon a partir de polipropileno (resina de polipropileno Fina EOD 97-13 comercializada por FINA Oil and Chemical Co., Houston, Texas) y tenían diámetros efectivos de fibra de aproximadamente 7,5 μm , un gramaje de 62 g/m^2 , y una solidez de banda de 6 %. Las bandas se prepararon del modo descrito de forma general en Wente, Van A., *Superfine Thermoplastic Fibers*, INDUSTRIAL ENG. CHEMISTRY, vol. 48, págs. 1342-1346.

Las bandas BMF se trataron con plasma utilizando un proceso de transporte de banda durante un tiempo determinado, con un plasma de CA en una cámara de vacío llena de flúor a una presión de 24,7 Pa que contenía gas de especies a una energía y potencia de plasma total especificada de 2250 vatios. Se estimó que el tiempo de residencia molecular en la cámara de tratamiento era de aproximadamente 120 segundos para una presión de 67 Pa y un flujo de 0,024 centímetros cúbicos estándar por minuto por centímetro cuadrado de área de muestra. Se controló la velocidad de bombeo para lograr la presión de trabajo deseada en la cámara. Un sistema de transporte de banda desplazó la muestra a través de la distancia entre una serie de electrodos de tambor que tenía una configuración tal que ambos lados del sustrato quedaban expuestos al plasma. Se trató cada una de las caras durante un período de tiempo idéntico. Los electrodos de tambor consistían en un tambor de aluminio 6061 rodeado de una placa de aluminio 6061 concéntrica que formaba un espacio a través del cual se hacía pasar el sustrato. Se aplicó corriente eléctrica utilizando un generador de RF (13,56 MHz) acoplado a través de una red de acoplamiento automático (RF- 50 y AMN-20-K, RF Plasma Products, Inc., Voorhees NJ) para mantener el plasma. Se enfriaron ambas series de electrodos a 23 °C utilizando recirculación de agua.

Después del tratamiento con plasma, se cargaron las bandas a modo de electret del modo descrito de forma general en US-5.496.507, concedida a Angadivand, y col. Las bandas se cargaron haciendo pasar cabezales de pulverización que suministraban agua desionizada, con una resistividad de aproximadamente 6×10^6 ohm-cm, a una cara de la banda mientras se aplicaba vacío a la cara opuesta de la banda. Se suministró agua a las bandas utilizando cabezales de pulverización Teejet Model 95015 comercializados por Spraying Systems, Wheaton, IL. Se colocaron cabezales de pulverización con una separación de 10 cm y alejados 10,5 cm de las bandas y se accionaron a una presión de 689 kPa. Se pulverizó agua a una velocidad de aproximadamente 0,87 litros de agua por metro cuadrado de banda. Las bandas pasaron por los cabezales de pulverización a una velocidad de 15 cm/s con un vacío de 8,7 kPa por debajo de la presión atmosférica, se aplicaron a una ranura de aproximadamente 0,6 cm de ancho, y se colocaron en frente de los cabezales de pulverización bajo la cinta portadora de malla abierta. Se trataron de este modo ambos lados de la banda.

Ejemplo 1

Se preparó una banda de BMF como se describe en la sección "Preparación general de banda y tratamiento" utilizando un procedimiento de fluoración en dos etapas. En la primera etapa del procedimiento de fluoración, la banda se expuso a un plasma de C_3F_8 durante 75 segundos y a continuación a una segunda exposición de 75 segundos a un plasma de SF_6 . Las condiciones de preparación de muestra — incluido flúor que contenía gas de especie, la relación volumétrica de mezcla del gas de especie, el tiempo de exposición, y la energía de plasma total — se indican en la Tabla 6 con valores correspondientes para el % atómico de flúor (APF), la relación de saturación/insaturación (SUR), la relación de fluorosaturación (FSR), y el factor de calidad de estabilidad térmica (Q9) indicado en la Tabla 7. La presencia de heteroátomos en la superficie de la muestra también se indica en la Tabla 8.

Ejemplo 2

Se preparó una banda de BMF como se describe en la sección “Preparación general de banda y tratamiento” utilizando mezcla de plasma de C_3F_8/NF_3 . El gas utilizado en la mezcla del Ejemplo era una mezcla 50 %/50 % (en volumen) de C_3F_8/NF_3 en condiciones de TPE. Las condiciones de preparación de muestra — incluido flúor que contenía gas de especie, la relación volumétrica de mezcla del gas de especie, el tiempo de exposición, y la energía de plasma total — se indican en la Tabla 6 con valores correspondientes para el % atómico de flúor (APF), la relación de saturación/insaturación (SUR), la relación de fluorosaturación (FSR), y el factor de calidad de estabilidad térmica (Q9) indicado en la Tabla 7. La presencia de heteroátomos en la superficie de la muestra también se indica en la Tabla 8.

Ejemplos 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13, y 14

Se prepararon bandas de BMF como se describe en la sección “Preparación general de banda y tratamiento” utilizando mezclas de plasmas de gas como en el Ejemplo 2, salvo que las mezclas de gas plasma diferían en cuanto a la composición. Las condiciones de preparación de muestra — incluido flúor que contenía gas de especie, la relación volumétrica de mezcla del gas de especie, el tiempo de exposición, y la energía de plasma total — se indican en la Tabla 6 con valores correspondientes para el % atómico de flúor (APF), la relación de saturación/insaturación (SUR), la relación de fluorosaturación (FSR), y el factor de calidad de estabilidad térmica (Q9) indicado en la Tabla 7. La presencia de heteroátomos en la superficie de la muestra también se indica en la Tabla 8.

Ejemplos comparativos 1c, 2c, 3c, 4c, 5c, 6c, 7c, 8c, y 9c

Se prepararon bandas de BMF como se describe en la sección “Preparación general de banda y tratamiento” utilizando diversas especies que contenían flúor gaseoso. Las condiciones de preparación de muestra — incluido flúor que contenía gas de especie, la relación volumétrica de mezcla del gas de especie, el tiempo de exposición, y la energía de plasma total — se indican en la Tabla 6 con valores correspondientes para el % atómico de flúor (APF), la relación de saturación/insaturación (SUR), la relación de fluorosaturación (FSR), el factor de calidad de estabilidad térmica (Q9), y los datos de TSDC indicados en la Tabla 7. La presencia de heteroátomos en la superficie de la muestra también se indica en la Tabla 8.

Ejemplos comparativos 10c, 11c, 12c, y 13c

Los Ejemplos comparativos 10c a 13c se obtuvieron directamente de US-6.397.548 (Jones y col.) con los ejemplos de la patente relativos a los ejemplos comparativos ilustrados en la Tabla 5. Todas esas bandas se fluoraron a presión atmosférica con la concentración expresada de gas que contenía flúor diluido en helio puro. Las condiciones de preparación de muestra, incluido el gas de especies que contenía flúor, el tiempo de exposición, y la energía total de plasma se indican en la Tabla 6. En la Tabla 7 se indican los valores de los datos resultantes correspondientes a % atómico de flúor (APF), relación de saturación/insaturación (SUR), relación de fluorosaturación (FSR), el factor de calidad de estabilidad térmica (Q9), y de TSDC en los casos pertinentes. La presencia de heteroátomos en la superficie de la muestra también se indica en la Tabla 8. La abreviatura “NA” en las Tablas significa que la información no está disponible.

Tabla 5

Ejemplos comparativos	Descripción	Ejemplo US-6.397.548
10c	1 % CF_4 Fluoración de corona	6
11c	1 % C_2F_6 Fluoración de corona	1
12c	0,1 % C_3F_6 Fluoración de corona	27
13c	0,1 % C_5F_{12} Fluoración de corona	8

Tabla 6

Ejemplo	Especie de flúor	Relación de mezcla de especies de flúor (%vol/%vol)	Tiempo de exposición (segundos)	Energía de plasma total (J/cm^2)
1	$C_3F_8+SF_6$	Secuencial	75 (cada pasada)	9
2	C_3F_8/NF_3	50/50	75	9,0
3	C_3F_8/NF_3	33/66	120	14,4
4	C_2F_6/NF_3	33/66	120	14,4
5	CF_4/NF_3	33/66	120	14,4
6	$HFPO/NF_3$	33/66	120	14,4
7	$OFTHF/NF_3$	33/66	120	14,4

ES 2 670 194 T3

8	OFTHF/NF ₃	50/50	120	14,4
9	CF ₄ /NF ₃	50/50	120	14,4
10	HFPO/NF ₃	50/50	120	14,4
11	C ₃ F ₈ /N ₂	50/50	120	14,4
12	C ₃ F ₈ /N ₂	90/10	120	14,4
13	SiF ₄ /C ₃ F ₈	50/50	120	14,4
14	BF ₃ /C ₃ F ₈	50/50	120	14,4
1c	C ₃ F ₈	100	120	14,4
2c	C ₃ F ₈	100	75	9,0
3c	C ₃ F ₈	100	20	2,4
4c	SF ₆	100	20	2,4
5c	NF ₃	100	20	2,4
6c	CF ₄	100	75	9,0
7c	CF ₄	100	20	2,4
8c	SiF ₄	100	120	14,4
9c	BF ₃	100	120	14,4
10c	CF ₄	NA	NA	NA
11c	C ₂ F ₆	NA	NA	NA
12c	HFP	NA	NA	NA
13c	C ₅ F ₁₂	NA	NA	NA

Tabla 7

Ejemplo	SUR (adimensional)	APF (%)	FSR (adimensional)	Q9 (1/9,81 Pa (1/mmH ₂ O))	TSDC (°C)
1	0,59	62	105	1,81	NA
2	0,76	54	71	2,09	NA
3	0,43	52	121	1,72	147
4	0,30	51	168	1,78	NA
5	0,28	51	179	1,65	NA
6	0,35	50	144	1,74	NA
7	0,55	52	95	1,70	NA
8	0,86	55	64	1,61	NA
9	0,33	45	136	1,63	NA
10	0,55	52	94	1,82	NA
11	1,27	55	43	1,75	NA
12	1,69	60	35	1,42	NA
13	0,78	58	74	1,87	NA
14	0,70	56	80	1,55	NA
1c	1,37	56	41	1,36	124
2c	1,14	55	48	1,25	NA
3c	1,08	43	40	0,82	NA
4c	0,34	37	109	1,00	NA
5c	0,68	37	54	0,78	NA
6c	0,34	35	103	1,47	122
7c	0,49	21	43	1,17	NA
8c	0,59	7,9	13	0,22	NA
9c	1,69	1,1	1	0,47	NA
10c	0,50	53	106	NA	NA
11c	1,39	56	40	NA	NA
12c	0,75	58	77	NA	NA
13c	2,01	58	29	NA	NA

Tabla 8

Ejemplo	Relación de heteroátomos ToF-SIMS			
	S	N	B	Si
1	0,0070	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,0003	0,0719	0,0001	0,0001
3	0,0000	0,0570	0,0000	0,0000
4	0,0000	0,0380	0,0000	0,0000
5	0,0000	0,0300	0,0000	0,0000
6	0,0000	0,0260	0,0000	0,0000
7	0,0000	0,0530	0,0000	0,0000
8	0,0000	0,0300	0,0000	0,0000
9	0,0000	0,0220	0,0000	0,0000
10	0,0000	0,0420	0,0000	0,0000
11	0,0000	0,0230	0,0000	0,0000
12	0,0000	0,0060	0,0000	0,0000
13	0,0000	0,0010	0,0000	0,0020
14	0,0000	0,0010	0,0010	0,0000
1c	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2c	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3c	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4c	0,0180	0,0000	0,0000	0,0000
5c	0,0000	0,0040	0,0000	0,0000
6c	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
7c	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
8c	0,0000	0,0010	0,0050	0,2210
9c	0,0000	0,0000	0,0460	0,0060
10c	0,0004	0,0033	0,0000	0,0001
11c	0,0003	0,0021	0,0001	0,0002
12c	0,0002	0,0005	0,0000	0,0000
13c	0,0002	0,0010	0,0000	0,0000

5 Como resulta evidente a partir de los resultados de filtración de Q9 proporcionados en la Tabla 7, las bandas de filtro fluorado de la presente invención logran una mejora de la filtración térmicamente estable significativa.

Una solicitud que también describe un método para lograr un artículo electret térmicamente estable es la solicitud titulada *Electret Article Having High Fluorosaturation Ratio*, presentada el mismo día que esta solicitud (WO 2006/119004).

REIVINDICACIONES

1. Un artículo electret que comprende:
 - 5 un material polimérico al que se ha impartido una carga eléctrica, que incluye uno o más tipos de heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en azufre, nitrógeno, boro, silicio, y combinaciones de los mismos, en donde los heteroátomos están presentes en el artículo electret al 100 % por encima del valor de fondo, que tiene una relación de fluorosaturación superior a 30 y 180 o inferior, y que tiene un porcentaje atómico de flúor de 40 % o superior y en
10 donde el material polimérico es no conductor, y en donde el artículo electret presenta una carga electret persistente.
 - 2 El artículo electret de la reivindicación 1 en donde el material polimérico es en forma de banda no tejida de fibras.
 - 15 3 El artículo electret de la reivindicación 2 en donde las fibras son microfibras.
 - 4 El artículo electret de la reivindicación 3 en donde las fibras son microfibras de fusión-soplado que tienen un diámetro efectivo de fibra de hasta 20 micrómetros.
 - 20 5 El artículo electret de la reivindicación 1, en donde las fibras son fibras no tejidas de filamentos.
 - 6 El artículo electret de la reivindicación 1, en donde el material polimérico presenta una resistividad volumétrica de 10^{16} ohm-cm o superior.
 - 25 7 El artículo electret de la reivindicación 2, en donde la banda no tejida tiene un gramaje de 20 a 150 g/m² y tiene un espesor de 0,25 a 20 mm.
 8. Una máscara facial de filtración que comprende un material de filtro que incluye el artículo electret de la
reivindicación.
 - 30 9. El artículo electret de la reivindicación 2, que presenta un valor Q9 de al menos 1,5 por 0,1 kPa (por mm H₂O) y que presenta un porcentaje atómico de flúor de 40 a 65 cuando se analiza mediante XPS.

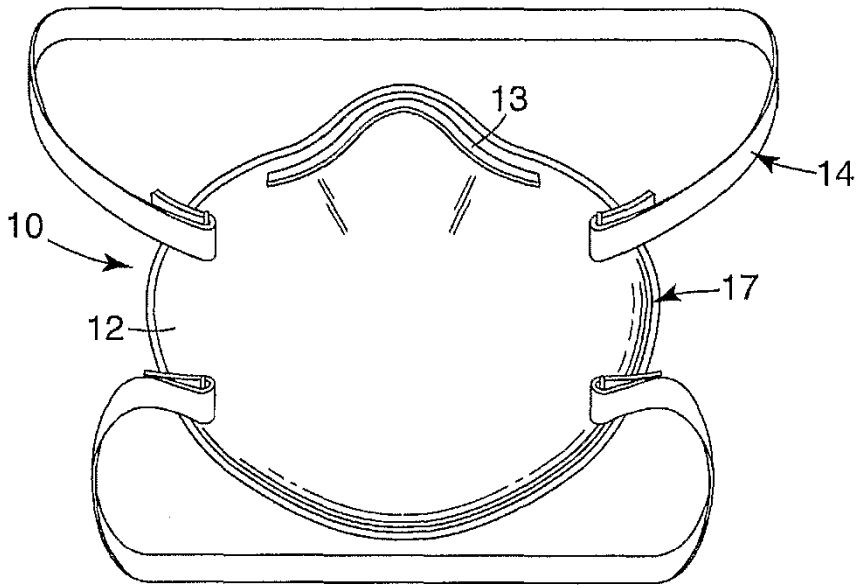


Fig. 1

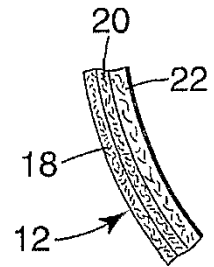


Fig. 2

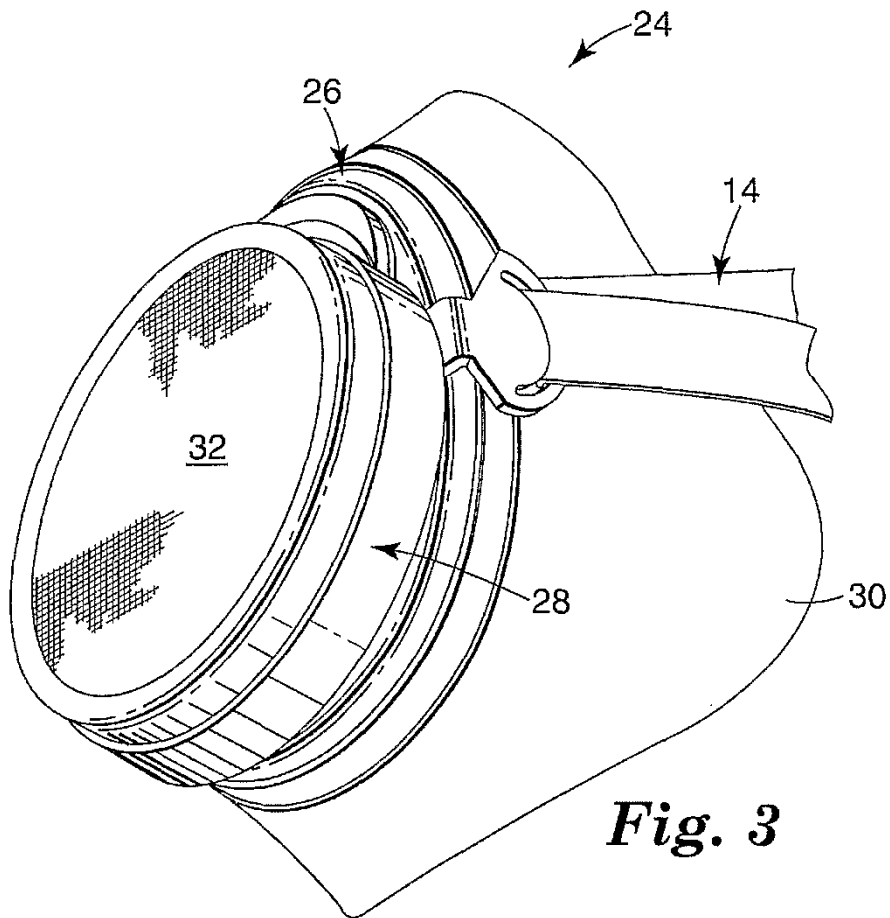


Fig. 3

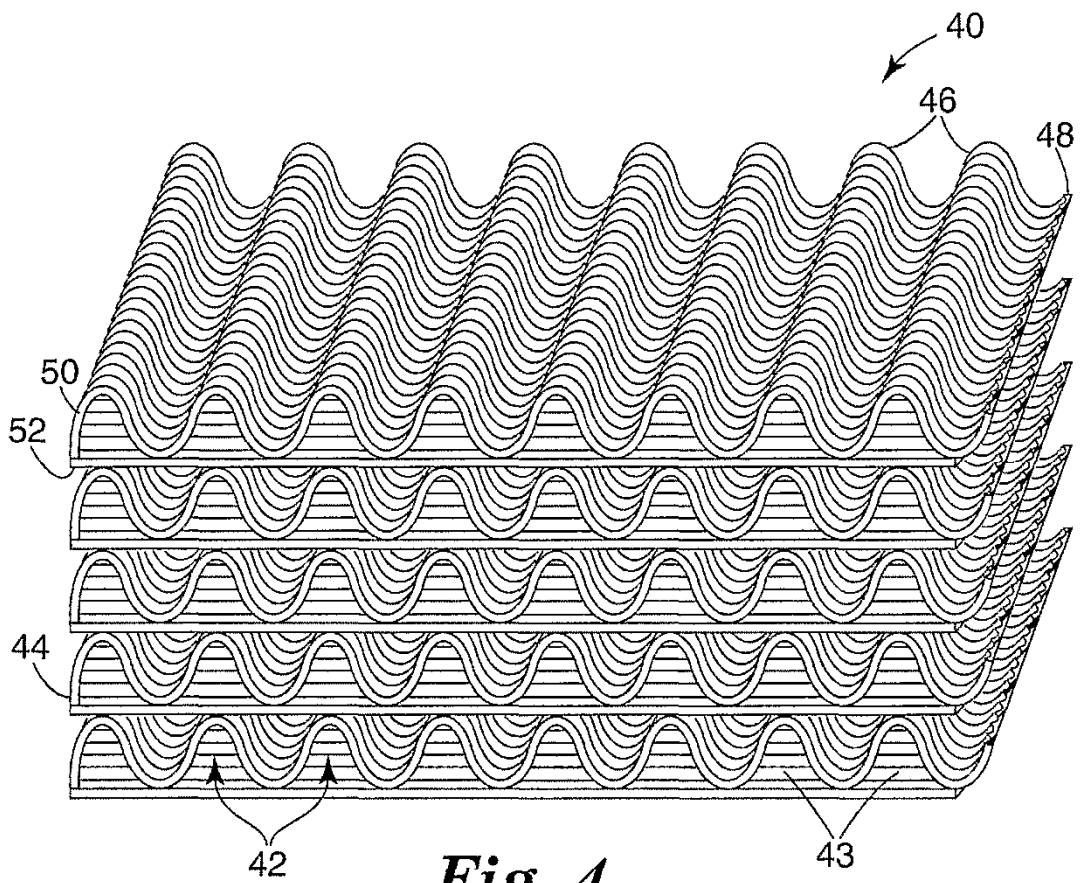


Fig. 4

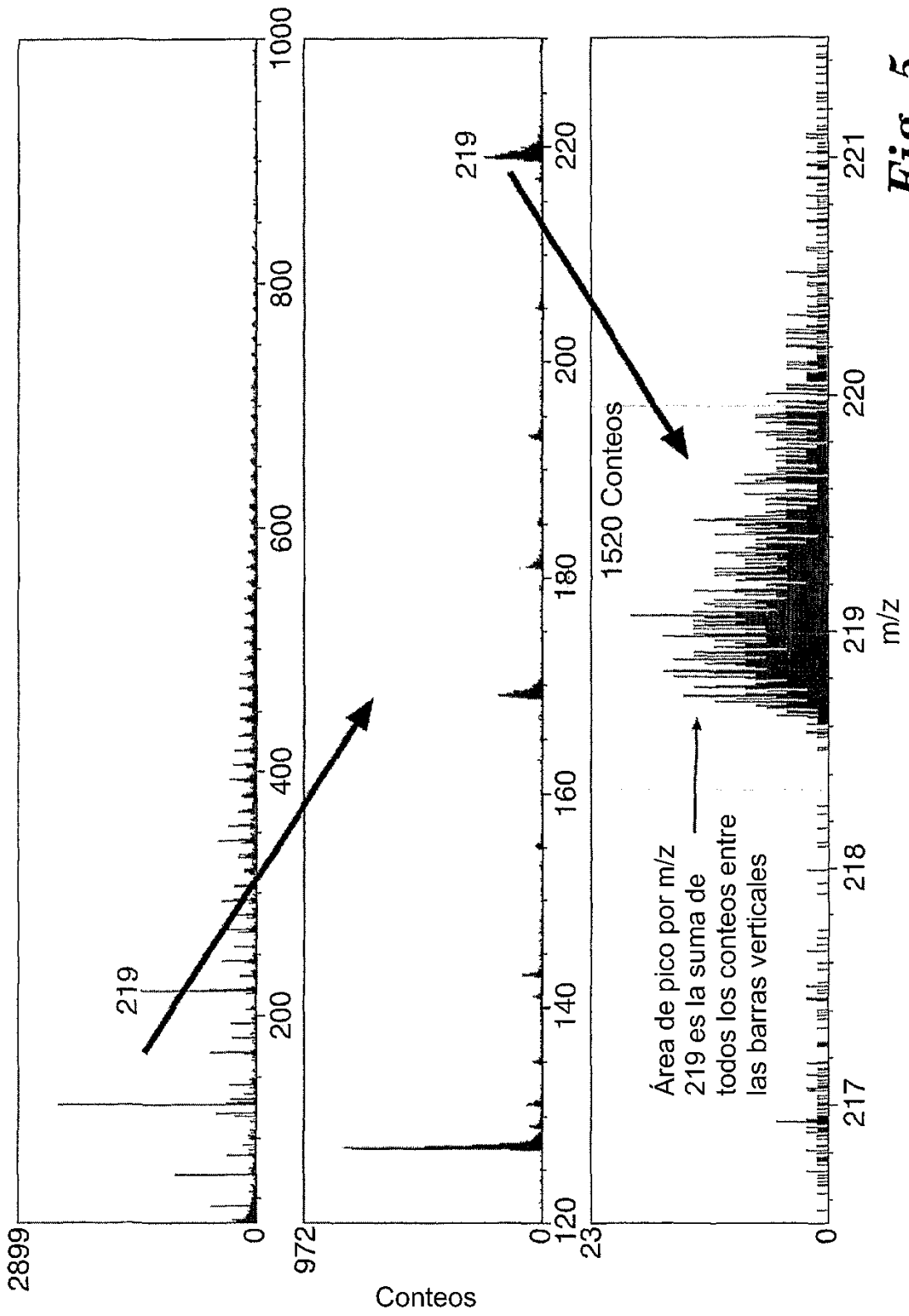


Fig. 5