



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011129056/05, 14.07.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.07.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.07.2011

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2013 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 20.09.2013 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ХОМЕНКО А.Ю. и др. Получение ультратонких волокон из расплавов полимеров методом электроспиннинга. Влияние вязкости расплава полимера на характеристики получаемого материала. Седьмые Петряновские чтения. Тезисы докладов. - М.: 2009. RU 2198718 C1, 20.02.2003. RU 2270714 C1, 27.02.2006. RU 82625 U1, 10.05.2009. JP 2212132 A, 23.08.1990.

Адрес для переписки:

105064, Москва, пер. Обуха, 3-1/12, стр.6,
ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова,
начальнику отдела защиты
интеллектуальной собственности и
лицензирования, С.А. Мотову

(72) Автор(ы):

Белоусов Сергей Иванович (RU),
Праздничный Андрей Михайлович (RU),
Малахов Сергей Николаевич (RU),
Чвалун Сергей Николаевич (RU),
Шепелев Алексей Дмитриевич (RU),
Хоменко Андрей Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

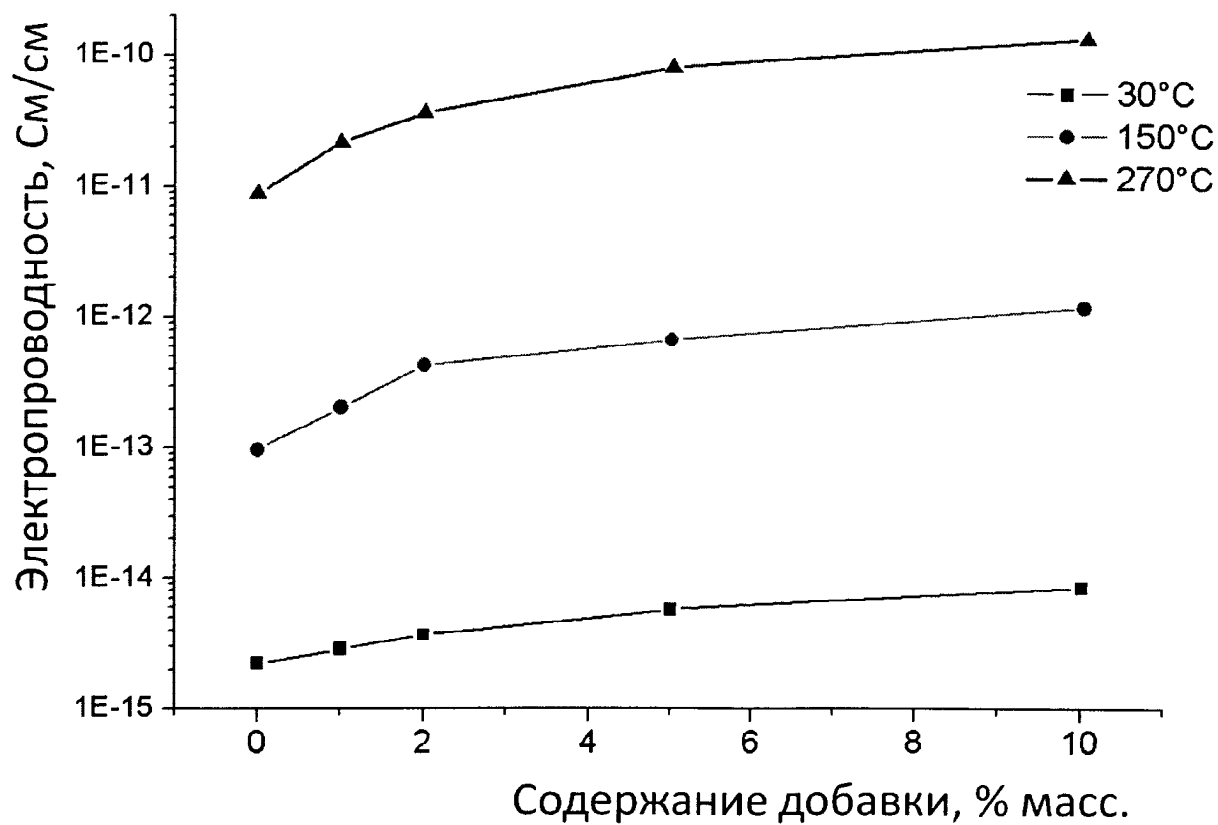
Федеральное государственное унитарное
предприятие "Ордена Трудового Красного
Знамени "Научно-исследовательский физико-
химический институт им. Л.Я. Карпова"
(ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕТКАНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА И НЕТКАНЫЙ МАТЕРИАЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения полимерных микроволокнистых фильтрующих материалов, которые могут использоваться для очистки воздуха, в т.ч. в средствах индивидуальной защиты органов дыхания. Согласно способу получения нетканого волокнистого фильтрующего материала методом электроформования из расплава полимера вводят в расплав

полимеров добавки - соли высших жирных кислот. Содержание добавки составляет 1-10% масс. В качестве полимера используют полимеры ряда полиолефинов и полиэфинов или их смеси или смесь полимеров ряда полиолефинов, полиэфинов и полиамидов. Изобретение обеспечивает получение полимерных микроволокнистых фильтрующих материалов с высокими физико-механическими показателями. 2 н.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр., 2 ил.



Фиг. 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B29C 47/12 (2006.01)
B01D 39/16 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011129056/05, 14.07.2011**

(24) Effective date for property rights:
14.07.2011

Priority:

(22) Date of filing: **14.07.2011**

(43) Application published: **20.01.2013 Bull. 2**

(45) Date of publication: **20.09.2013 Bull. 26**

Mail address:

**105064, Moskva, per. Obukha, 3-1/12, str.6, FGUP
NIFKhI im. L.Ja. Karpova, nachal'niku otdela
zashchity intellektual'noj sobstvennosti i
litsenzirovaniya, S.A. Motovu**

(72) Inventor(s):

**Belousov Sergej Ivanovich (RU),
Prazdnichnyj Andrej Mikhajlovich (RU),
Malakhov Sergej Nikolaevich (RU),
Chvalun Sergej Nikolaevich (RU),
Shepelev Aleksej Dmitrievich (RU),
Khomenko Andrej Jur'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatje "Ordena Trudovogo Krasnogo
Znameni "Nauchno-issledovatel'skij fiziko-
khimicheskij institut im. L.Ja. Karpova" (FGUP
NIFKhI im. L.Ja. Karpova) (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING NONWOVEN FIBROUS MATERIAL AND NONWOVEN MATERIAL

(57) Abstract:

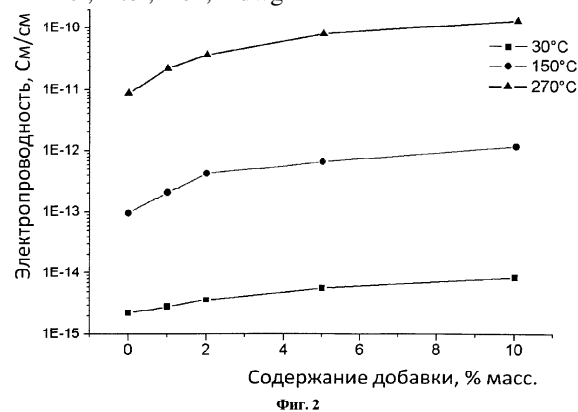
FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to production of polymer micro fibrous filtration materials to be used for air cleaning, in particular, in individual respiratory apparatus protection means. In compliance with this invention, electrospun of fibers from the melt solution consists in introducing salts of higher fatty acids into polymer melts. Content of said salts makes 1-10 wt %. Said polymers are selected from the series of polyolefines and polyethers or the mix thereof, or the mix of series of polyolefines, polyethers and polyamides.

EFFECT: higher physical and chemical

properties.

2 cl, 2 tbl, 2 ex, 2 dwg



Изобретение относится к созданию полимерных микроволокнистых фильтрующих материалов, которые могут использоваться для очистки воздуха от микрочастиц различной природы, в т.ч. в средствах индивидуальной защиты органов дыхания.

В настоящее время наиболее распространенным средством очистки газов от примесей аэрозольного типа служат полимерные тонковолокнистые фильтры.

Одной из сфер применения микроволокнистых фильтров являются легкие респираторы - средства индивидуальной защиты органов дыхания человека от вредных аэрозолей, пыли и т.д. Так, для получения фильтрующего материала для респиратора (RU 93000166, RU 93000167) предложен способ электростатического формования волокнистого нетканого материала из раствора полимера (перхлорвинила) в органическом растворителе (дихлорэтаноле). Патент RU 2376053 предлагает использовать хлорированный полиэтилен в качестве материала для производства фильтрующих волокон. Способ получения волокнистого материала (RU 2248838) включает электростатическое формование волокнистого материала из раствора сополимера стирола с акрилонитрилом в органическом растворителе, в присутствии электростатических добавок бромистых или йодистых солей тетраэтил- или тетрабутиламмония, что позволяет получить материал с улучшенными механическими свойствами и обеспечить стабильность процесса получения.

Таким образом, за прошедшие годы разработано достаточно много эффективных фильтрующих материалов, использующихся для очистки газовых (в первую очередь воздушных) сред от аэрозолей и микрочастиц. Основным недостатком традиционного способа получения фильтрующих материалов из раствора полимера, является использование органических растворителей, многие из которых очень токсичны и дороги. Испаряющийся в процессе формования растворитель обычно не улавливается и выбрасывается в атмосферу, что неблагоприятно как с экологической (загрязняется атмосфера), так и с экономической (увеличивается себестоимость конечного продукта) точек зрения.

Одним из перспективных методов получения тонковолокнистых фильтрующих материалов является электроформование из расплавов полимеров. Метод был впервые предложен в 1981 году Ларрондо и Манлеем (L. Larrondo, R.St.J Manley // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. - 1981. - V.19. - P.909-940), которые получили из расплавов чистого полиэтилена и полипропилена волокна диаметром 50-400 мкм. Однако расплавный метод, превосходя растворный по части экологичности и экономичности, имеет характерный недостаток: высокую вязкостью расплавов, которая на несколько порядков превосходит вязкость растворов полимеров. Особенности способов волокнообразования из расплавов для фильтрующих материалов достаточно подробно изложен в патентной литературе (см. например, US 423065, RU 2198718 и др.)

Однако высокая вязкость расплава затрудняет расщепление волокон и требует применение более мощных электрических полей. В результате средняя толщина волокон получается большей, чем при использовании растворного метода.

Известен способ получения волокон типа «оболочка-сердечник» из полипропилена и других полимеров методом экструзии с введением в расплав малых количеств карбоксилатов металлов, которые снижают температуру размягчения поверхности полимерных материалов (RU 94021648). Однако диаметр получаемых по этому способу волокон достаточно крупный.

Известен способ получения микроволокнистого материала из полипропилена (P.D. Dalton [et al.] // Polymer. - 2007. - V.48. - P.6823-6833), где для снижения вязкости

расплава использовалась добавка Irgatec CR 76 (стерически затрудненный эфир гидроксилamina). Недостатком способа является использование высокой по стоимости селективной добавки, действующей на ограниченный ряд полимеров.

Прототипом заявляемого изобретения является способ получения микроволокнистого материала (А.Ю. Хоменко и др. // Седьмые петряновские чтения. Тезисы докладов. Москва, 2009) из расплава полиамида-6, где в расплав вводятся натриевые соли стеариновой, олеиновой и миристиновой кислот. Недостатки прототипа:

1. Указан строго фиксированный полимер, т.е. отсутствуют сведения о возможности использования данных добавок с другими полимерами и их смесями. При этом не является очевидным тот факт, что данные добавки были бы применимы для других полимеров и их смесей, поскольку полиамид-6 является полярным полимером, имеющим большой дипольный момент, в отличие от многих крупнотоннажных полимеров - таких как полиэтилен, полипропилен и др. - которые являются неполярными.

2. Указаны конкретные добавки, в то время как указанный эффект наблюдается для целого класса соединений.

3. Указан нижний предел введения добавки в 2%, в то время как для многих полимеров эффект начинает проявляться уже при 1% содержании добавки.

4. Не указаны параметры формования, что дает ограниченную возможность для управления диаметром волокон в получаемом материале.

Известен фильтрующий материал, получаемый методом электроформования волокон из раствора полиамида в трифторэтаноле (N.Vitchuli [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. - 2010. - V.116. - P.2181-2187). Недостатком данного материала является чрезвычайная сложность производства в промышленном масштабе - используемый растворитель токсичен, к тому же требуется сложная схема по его улавливанию.

Наиболее близким к заявляемому материалу по технической сущности является нетканый материал, сформованный из расплава полиамида с добавками (А.Ю. Хоменко и др. // Седьмые петряновские чтения. Тезисы докладов. Москва, 2009). Недостатком предлагаемого решения являются:

1. Гигроскопичность получаемого материала
2. Невозможность использования получаемого материала для фильтрации агрессивных сред.
3. Сравнительно малый коэффициент фильтрующего действия - от 0,51 до 0,83.

Технической задачей изобретения является создание тонковолокнистого фильтрующего материала методом формования из расплава полимеров путем замены известной на предлагаемую авторами более универсальную добавку.

Технический результат достигается за счет введения в расплав термопластичных полимеров ряда полиолефинов и полиэфиров или их смесей, или смесей полимеров ряда полиолефинов, полиэфиров и полиамидов многофункциональных добавок, влияющих на характеристики расплава и позволяющих получать в результате нетканый материал с волокнами малого диаметра, сохраняя его физико-механические свойства и увеличивая фильтрующую способность.

Сущность изобретения состоит в том, что за счет введения в расплав полимера (смеси полимеров) найденных авторами соединений - солей I и II группы элементов Периодической системы (ПСЭ) высших жирных кислот в определенном их количестве удается в результате электроформования получить волокна диаметра

(суб)микронного ряда, составляющих основу нетканого материала, а также влиять на целевые свойства получаемого фильтрующего материала.

Для производства нетканого материала используется установка (RU 82625). Схема процесса показана на фиг.1. Полимер смешивается с добавкой, загружается в 5
экструдер 1, плавится, продавливается шнеком 2 сквозь фильеру 3 и, попадая в электрическое поле, создаваемое высоковольтным источником питания 4, образует микроволокнистый материал, попадающий на приемное устройство 5. В качестве 10
полимеров используются полимеры ряда полиолефинов и полиэфиров или их смеси, или смеси полимеров ряда полиолефинов, полиэфиров и полиамидов, в качестве универсальных добавок используют соли щелочных и ряда щелочноземельных металлов высших жирных кислот (стеараты, олеаты, мирилаты и др.). Содержание 15
добавки варьируется в диапазоне 1-10% масс. Эффект начинает проявляться с вводом добавки около 1% масс. и выше, однако более 10% масс. введение добавки становится нецелесообразным, поскольку практически не приводит к дальнейшему уменьшению диаметра волокон в получаемом материале. Следует отметить, что данные добавки в отличие от известных реологических модификаторов (см. например, RU 2405006) производят на расплавы выбранных классов полимеров (их сополимеры и смеси) 20
интегральное тройное действие: эффективно уменьшают вязкость, увеличивают электропроводность расплава (фиг.2 - зависимость проводимости расплава высокомолекулярного полипропилена от содержания стеарата натрия при температуре 270°C), а также действуют как поверхностно-активные вещества, изменяя 25
поверхностное натяжение в реакционной системе. Указанное комплексное свойство заявленной добавки позволяет получать нетканые материалы с комплексом фильтрующих свойств даже из неполярных полимеров, не формирующихся в чистом виде. При этом наибольшая эффективность в процессах волокнообразования из полимерных расплавов наблюдается для солей жирных кислот щелочных металлов, 30
возрастая от калия до лития.

Температура в зонах экструдера определена как: $T_1=T_2=T_3=225-275^\circ\text{C}$, $T_4=305-360^\circ\text{C}$. Расстояние между фильерой и приемным устройством может варьироваться в пределах 15-50 см. Напряжение формования регулируется в диапазоне 50-135 кВ. Диаметр отверстия фильеры составляет 0,5-1,0 мм. Также зона фильеры может 35
обдуваться горячим воздухом.

Получаемый материал состоит из микроволокон полимеров, выбранных из ряда полиолефинов и полиэфиров, а также их смесей (в т.ч. с полиамидами), со средним диаметром от 0,9 до 12,0 мкм и в соответствии с проведенными по стандартным 40
методикам измерениями свойств фильтрующих материалов характеризуется поверхностной плотностью 5-15 мг/см², плотностью упаковки 0,07-0,16 г/см³, коэффициентом фильтрующего действия (КФД, измеренным по незаряженным частицам NaCl) не менее 0,9-2,5 и аэродинамическим сопротивлением 2-40 Па при скорости потока воздуха 1 см/с.

Заявляемый способ получения фильтрующего материала и получаемый по способу материал обладает новизной и существенными отличительными признаками от известных из уровня техники решений и может быть реализован в промышленности. Варьирование параметров технологического процесса обеспечивает получение 50
материалов с заданными физико-механическими свойствами, что определяет их целевое использование.

Пример получения нетканого материала по заявленному способу (№5).

Смесь, состоящую из 95% гранулята высокомолекулярного полипропилена и 5%

натрия олеиновокислого, загружают в экструдер, нагревают при температурах $T_1=T_2=T_3=250^\circ\text{C}$, $T_4=345^\circ\text{C}$ и выдавливают через фильеру с отверстием диаметром 1,0 мм. Расплавленная смесь увлекается электрическим полем и, многократно утончаясь и расщепляясь, образует микроволокнистый материал, который оседает на приемном барабане, образуя полотно с волокнами, имеющими среднюю толщину 2,1 мкм и плотность упаковки $0,09 \text{ г/см}^3$. Полученный материал имеет коэффициент фильтрующего действия 1,51 и аэродинамическое сопротивление 6,9 Па.

Таким образом, материал, полученный из высокомолекулярного полипропилена введением рассматриваемых добавок, имеет гораздо меньший диаметр волокон по сравнению с материалом из чистого полимера, характеризуются заявленными параметрами и существенным повышением его рабочих эксплуатационных свойств.

Примеры №№1-2 соответствуют данным прототипа. Примеры №№3-4, 5-38 по условиям формования расплава и получения волокна аналогичны вышеприведенному примеру 8, при этом меняется только тип полимера (полиамид-6 (ПА), полипропилен (ПП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поликарбонат (ПК), полистирол (ПС), поли-4-метилпентен-1 (ПМП) и их смеси), а также вид и содержание добавки (натрий стеариновокислый (СП), натрий миристиновокислый (МП) и натрий олеиновокислый (ОлН), калий стеариновокислый (СК), кальций стеариновокислый (СКц), магний стеариновокислый (СМ), цинк стеариновокислый (СП)).

Результаты приведены в таблице 1.

Получаемый материал состоит из микроволокон вышеуказанных полимеров и их смесей со средним диаметром от 0,9 до 12,0 мкм и характеризуется поверхностной плотностью 5-15 мг/см^2 , плотностью упаковки $0,07-0,16 \text{ г/см}^3$, коэффициентом фильтрующего действия (КФД, измеренным по незаряженным частицам NaCl) 0,9-2,5 и аэродинамическим сопротивлением 2-40 Па при скорости потока воздуха 1 см/с.

Выборочные результаты приведены в таблице 2. При этом примеры №№1-3 соответствуют данным прототипа.

Таблица 1.			
№	Состав смеси	Вязкость расплава, Па·с	Средний диаметр волокон, мкм
1	100% ПА	5,2	21,5
2	95% ПА +5% ОлН	1,04	2,0
3	100% ПП высокомолекулярный	4,59	не формируется
4	98% ПП высокомолекулярный +2% СН	2,42	12,5
5	95% ПП высокомолекулярный +5% СН	1,32	2,1
6	90% ПП высокомолекулярный +10% СН	0,90	1,1
7	100% ПП среднемoleкулярный	3,2	14,4
8	99% ПП среднемoleкулярный +1% СН	1,95	4,9
9	98% ПП среднемoleкулярный +2% СН	1,45	2,4
10	95% ПП среднемoleкулярный +5% СН	1,21	1,3
11	90% ПП среднемoleкулярный +10% СН	0,88	1,0
12	100% ПП низкомолекулярный	2,5	6,9
13	99% ПП низкомолекулярный +1% СН	1,75	3,2
14	98% ПП низкомолекулярный +2% СН	1,3	1,9
15	95% ПП низкомолекулярный +5% СН	1,1	1,2
16	90% ПП низкомолекулярный +10% СН	0,82	0,9
17	95% ПП высокомолекулярный +5% ОлН	1,5	3,4
18	95% ПП высокомолекулярный +5% МН	1,44	2,8
19	95% ПП высокомолекулярный +5% СК	1,7	3,7
20	95% ПП высокомолекулярный +5% СКц	1,7	3,6
21	95% ПП высокомолекулярный +5% СМ	1,8	3,9

22	95% ПП высокомолекулярный +5% СЦ	1,85	4,0
23	100% ПЭТФ	4,13	22,1
24	98% ПЭТФ +2% СН	1,75	7,8
25	95% ПЭТФ +5% СН	0,78	2,6
26	90% ПЭТФ +10% СН	0,46	1,8
27	100% ПМП	4,22	не формируется
28	90% ПМП +10% СН	0,75	3,0
29	70% ПС +30% ПК	2,0	8,2
30	63% ПС +27% ПК +10% СН	0,75	2,6
31	70% ПП высокомолекулярный +30% ПС	3,4	12,5
32	63% ПП +27% ПС +10% СН	0,95	2,4
33	50% ПА +50% ПК	1,85	8,5
34	45% ПА +45% ПК +10% СН	0,68	2,6
35	70% ПА +30% ПК	1,6	8
36	63% ПА +27% ПК +10% СН	0,63	2,5
37	45% ПА +45% ПП высокомолекулярн. +10% СН	0,8	2,8
38	45% ПА +45% ПМП +10% СН	0,72	1,0

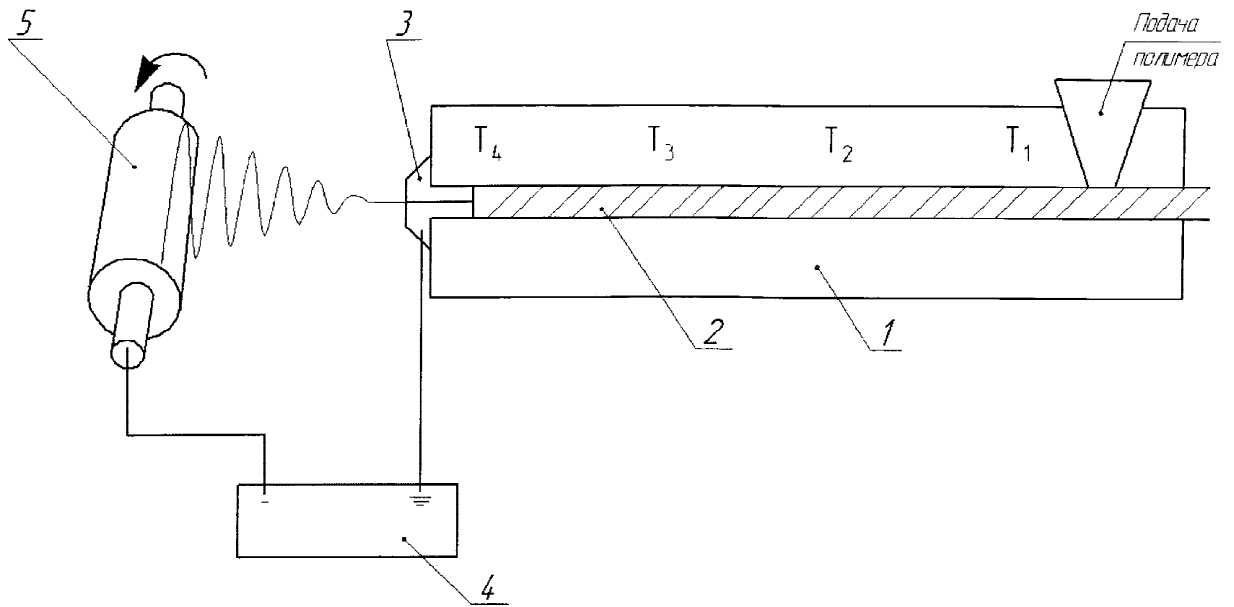
Таблица 2

№	Состав смеси	Поверхностная плотность, мг/см ²	Плотность упаковки, %	КФД	Аэродинамическое сопротивление, Па
1	100% ПА-6	5,2	6,1	0,51	1,95
2	90% ПА +10% СН	5,7	8,6	0,83	19,1
3	90% ПА +10% ОлН	14,0	13,4	0,64	25,2
4	90% ПП высокомолекулярный +10% СН	6,27	5,9	1,56	8
5	90% ПП высокомолекулярный +10% ОлН	7,1	8,6	1,21	2,35
6	100% ПП низкомолекулярный	8,3	7,4	1,39	1,27
7	95% ПП среднемoleкулярный +5% СН	4,2	7,5	5,2	4,51
8	70% ПА +30% ПК	8,03	6,07	1,25	2,1
9	63% ПА +27% ПК +10% СН	8,21	8,33	1,05	13
10	90% ПМП +10% СН	12,4	0,14	2,5	3,5

Формула изобретения

1. Способ получения нетканого волокнистого фильтрующего материала методом электроформования из расплава полимера с введением в расплав полимеров добавок, отличающийся тем, что в качестве полимера используют полимеры ряда полиолефинов и полиэфинов или их смеси, или смесь полимеров ряда полиолефинов, полиэфинов и полиамидов, в качестве добавок - соли высших жирных кислот, причем содержание добавки составляет 1-10 мас.%.
40

2. Нетканый фильтрующий материал, полученный способом по п.1, состоящий из полимерных волокон со средним диаметром от 0,9 до 12,0 мкм и характеризующийся
45 поверхностной плотностью 5-15 мг/см², плотностью упаковки 0,07-0,16 г/см³, коэффициентом фильтрующего действия 0,9-2,5 и аэродинамическим сопротивлением 2-40 Па при скорости потока воздуха 1 см/с.



Фиг. 1