



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109069964 B

(45) 授权公告日 2022.07.15

(21) 申请号 201780024255.3

(73) 专利权人 唐纳森公司

(22) 申请日 2017.04.06

地址 美国明尼苏达州

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 S·L·谢诺伊

申请公布号 CN 109069964 A

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有限公司 11275

(43) 申请公布日 2018.12.21

专利代理人 王维绮

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

62/318,951 2016.04.06 US

B01D 39/14 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

D01D 5/06 (2006.01)

2018.10.30

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 105143527 A, 2015.12.09

PCT/US2017/026396 2017.04.06

CN 1543487 A, 2004.11.03

(87) PCT国际申请的公布数据

SU 594219 A1, 1978.01.31

W02017/177033 EN 2017.10.12

审查员 吴悦雷

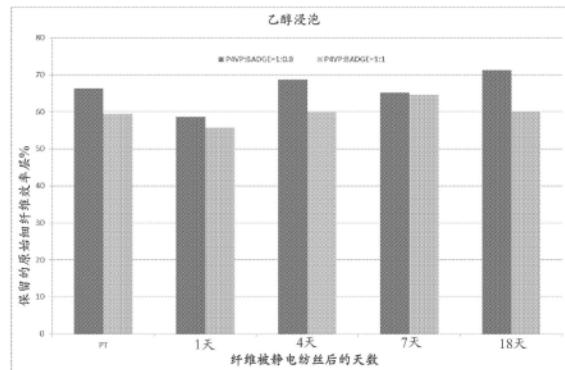
权利要求书2页 说明书19页 附图14页

(54) 发明名称

由室温交联制备的细纤维

(57) 摘要

本披露提供一种制备细纤维的独特方法，所述细纤维由包含环氧化物和聚合物组分的组合物形成，所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物。本披露还提供一种用包含环氧化物和聚合物组分的组合物涂布细纤维的独特方法，所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物。本披露进一步提供细纤维，其中所有所述纤维由包含环氧化物和聚合物组分的组合物形成，所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物。还提供包含所述细纤维的过滤介质和过滤基底。



1. 一种制备细纤维的方法,所述方法包括:

提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;

提供不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂;

提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;并且

将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且从所述组合物中形成多根纤维,使得所有每根纤维由所述组合物制备,

其中在形成纤维后,所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物与所述环氧化物反应而不需要将所述组合物的温度增加到30℃以上。

2. 一种制备细纤维的方法,所述方法包括:

提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;

提供溶剂;

提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;并且

将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且从所述组合物中形成多根纤维,使得所有每根纤维由所述组合物制备,

其中在形成纤维后,所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物与所述环氧化物反应而不需要将所述组合物的温度增加到30℃以上。

3. 如权利要求2所述的方法,其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物在室温下组合,并且所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物与所述环氧化物反应而不需要将所述组合物的温度增加到室温以上。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物和从所述组合物中形成多根纤维是同时的。

5. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且从所述组合物中形成多根纤维包括:

将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物混合;

允许所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和环氧化物反应;并且

去除所述溶剂的至少一部分。

6. 一种制备涂布的细纤维的方法,所述方法包括:

提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;

提供不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂;

提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;

提供纤维;并且

将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且用所述组合物涂布所述纤维,

其中在用所述组合物涂布所述纤维之后,所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物与所述环氧化物反应而不需要将所述组合物的温度增加到30℃以上。

7. 一种制备涂布的细纤维的方法,所述方法包括:

提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;

提供溶剂;

提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;

提供纤维；并且

将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物，并且用所述组合物涂布所述纤维，

其中在用所述组合物涂布所述纤维之后，所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物与所述环氧化物反应而不需要将所述组合物的温度增加到30℃以上。

8. 如权利要求7所述的方法，其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物在室温下组合，并且所述纤维在不需要将所述组合物的温度或所述纤维的温度增加到室温以上的情况下进行涂布。

9. 如权利要求6至8中任一项所述的方法，其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物和用所述组合物涂布所述纤维是同时的。

10. 如权利要求6至8中任一项所述的方法，其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且用所述组合物涂布所述纤维包括：

将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物混合；

允许所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和环氧化物反应；并且

去除所述溶剂的至少一部分。

11. 如权利要求1-3和6-8中任一项所述的方法，其中所述溶剂包括乙醇。

12. 如权利要求1-3和6-8中任一项所述的方法，其中所述溶剂包括非质子溶剂。

13. 如权利要求1-3和6-8中任一项所述的方法，其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物包括聚(4-乙烯基吡啶)均聚物、4-乙烯基吡啶共聚物、或其混合物。

14. 如权利要求1-3和6-8中任一项所述的方法，其中所述聚合物组分进一步包含尼龙、聚酰胺三元共聚物、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯醇(PVA)、或聚氨酯、或其组合。

15. 如权利要求1-3和6-8中任一项所述的方法，其中所述环氧化物包括1,4-丁二醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、双酚F环氧树脂、双酚A/F环氧树脂、改性的双酚A环氧树脂、溴化环氧树脂、环氧酚醛清漆树脂、环氧苯酚酚醛清漆树脂、环氧甲酚酚醛清漆树脂、双官能的脂环族环氧树脂、或缩水甘油胺型多官能环氧树脂、或其组合。

16. 如权利要求1-3和6-8中任一项所述的方法，其中所述聚合物组分包含基于聚合物固体至少20wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。

17. 一种细纤维，所述细纤维由根据权利要求1-16中任一权利要求所述的方法制成，其中所有所述纤维包含组合物，所述组合物包含聚合物组分和环氧化物的反应产物，其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物，并且进一步其中所述环氧化物是至少双官能的。

18. 如权利要求17所述的细纤维，其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物包括聚(4-乙烯基吡啶)均聚物、4-乙烯基吡啶共聚物、或其混合物。

19. 一种过滤介质，包含多根如权利要求17或18中任一项所述的纤维。

20. 如权利要求19所述的过滤介质，进一步包括过滤基底，其中所述多根纤维被布置在所述基底上以形成细纤维层。

由室温交联制备的细纤维

[0001] 继续申请数据

[0002] 本申请要求2016年4月6日提交的美国临时申请序列号62/318,951的权益，所述美国临时申请通过引用结合在此。

背景技术

[0003] 设想了聚合物材料与各种其他物质混合或共混的细纤维技术是已知的。虽然许多这些细纤维材料在极端温度和/或湿度的应用中，对于一些最终过滤用途具有足够的性能，但仍需要纤维加工和生产方面的改进。

发明内容

[0004] 本披露提供一种制备细纤维或细纤维涂层的独特方法，所述细纤维或细纤维涂层由包含环氧化物和聚合物组分的组合物形成。所述环氧化物是至少双官能的。所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物。在一些实施例中，所述组合物包含不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂。在一些实施例中，所述聚合物组分在不施加热量的情况下与所述环氧化物组合。所述组合物可进一步包含溶剂，并且所述溶剂的至少一部分可在纤维形成或涂布过程中去除。

[0005] 本披露进一步提供细纤维，其中所有所述纤维由包含环氧化物和聚合物组分的组合物形成，所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物。

[0006] 本披露还提供包含在此描述的所述细纤维的过滤介质。

[0007] 在此，“细”纤维具有小于10微米的平均纤维直径。典型地，这意味着本披露的多根纤维的样品具有小于10微米的平均纤维直径。在某些实施例中，此类纤维具有最高达5微米、最高达2微米、最高达1微米、最高达0.8微米、或最高达0.5微米的平均直径。在某些实施例中，此类纤维具有至少0.05微米或至少0.1微米的平均直径。

[0008] 在此，“室温”是62°F至78°F，或更优选地65°F至75°F。在某些实施例中，室温是72°F。

[0009] 术语“包含 (comprise)”及其变体在这些术语出现在说明书和权利要求书中的情况下不具有限制性意义。此类术语将被理解为隐含包括陈述的步骤或元素或一组步骤或元素，但不排除任何其他步骤或元素或任何其他组的步骤或元素。通过“由……组成”是指包括并且限于短语“由……组成”之后的任何内容。因此，短语“由……组成”表明所列元素是必需的或强制性的，并且可能不存在其他元素。通过“基本上由……组成”是指包括在所述短语之后列出的任何元素，并且限于不妨碍或有助于本披露中对于所列元素指定的活性或作用的其他元素。因此，短语“基本上由……组成”表明所列元素是必需的或强制性的，但是其他元素是任选的，并且可以存在或者可以不存在，取决于它们是否实质性地影响所列元素的活性或作用。

[0010] 单词“优选的 (preferred)”和“优选地 (preferably)”指的是在某些情况下可以提供某些益处的本披露的实施例。然而，在相同的或其他情况下，其他实施例也可以是优选

的。此外,对一个或多个优选实施例的叙述不隐含其他实施例是没有用的,并且不旨在将其他实施例排除在本披露的范围之外。

[0011] 在本申请中,诸如“一个/一种(a)”、“一个/一种(an)”和“所述(the)”的术语不旨在仅指单数实体,而是包括可能用于说明的特定实例的一般类别。术语“一个/一种(a)”、“一个/一种(an)”和“所述(the)”与术语“至少一个/一种(at least one)”可互换使用。

[0012] 其后跟有列表的短语“……中的至少一个/一种(at least one of)”和“包含……中的至少一个/一种(comprise at least one of)”是指所述列表中的项目中的任何一个以及所述列表中的两个或更多项目的任何组合。

[0013] 如在此使用的,术语“或”一般以其包括“和/或”的通常意义采用,除非内容另外明确指出。术语“和/或”是指所列出的要素中的一个或全部或所列出的要素中的任何两个或更多个的组合。

[0014] 另外在此,假定所有数字被术语“约”修饰,并且优选地被术语“精确地”修饰。如在此结合所测量的量使用的,术语“约”指的是如将由进行测量并且运用与测量目的和所使用的测量设备的精密度相称的注意水平的熟练的业内人士所能预期的测量的量的变化。

[0015] 另外在此,通过端点叙述数值范围包括归入所述范围内的所有数字以及端点(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。在此,“最高达”数字(例如,最高达50)包括所述数字(例如,50)。

[0016] 所有的标题是为了方便阅读者,而不应当用于限制所述标题后面的正文的含义,除非如此规定。

[0017] 本披露的以上概述不旨在描述本披露的每个所披露的实施例或每种实现方式。下面的描述更具体地例示了说明性实施例。在贯穿本申请的若干地方中,通过实例的列表提供指导,所述实例可以按各种组合使用。在每个例子中,所叙述的列表仅用作代表性组,并且不应被解释为排他性列表。

附图说明

[0018] 可以结合以下附图来更全面地理解本披露。

[0019] 图1(A、B)图示了由实例1乙醇浸泡后(图1A)或热水浸泡后(图1B)获得的细纤维和基底的保留的细纤维层效率。

[0020] 图2(A、B)图示了由实例2乙醇浸泡后(图2A)或热水浸泡后(图2B)获得的细纤维和基底的保留的细纤维层效率。

[0021] 图3(A、B)图示了由实例3乙醇浸泡后(图3A)或热水浸泡后(图3B)获得的细纤维和基底的保留的细纤维层效率。

[0022] 图4(A、B)图示了由实例4乙醇浸泡后(图4A)或热水浸泡后(图4B)获得的细纤维和基底的保留的细纤维层效率。

[0023] 图5(A、B)图示了由实例5乙醇浸泡后(图5A)或热水浸泡后(图5B)获得的细纤维和基底的保留的细纤维层效率。

[0024] 图6(A、B)图示了由实例6乙醇浸泡后(图6A)或热水浸泡后(图6B)获得的细纤维和基底的保留的细纤维层效率。

[0025] 图7(A、B)图示了由实例7乙醇浸泡后(图7A)或热水浸泡后(图7B)获得的细纤维和

基底的保留的细纤维层效率。

具体实施方式

[0026] 本披露提供一种制备细纤维材料的独特方法，所述细纤维材料由聚合物组分和环氧化物形成。所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物。所述环氧化物是至少双官能的。在一些实施例中，将所述聚合物组分、溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物。在一些实施例中，多根纤维可由所述组合物形成。所有每根纤维可由所述组合物制备。在一些实施例中，所述组合物可用于涂布细纤维。

[0027] 在一些实施例中，所述组合物包含不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂。

[0028] 在一些实施例中，将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合，并且在不需要将所述组合物的温度增加到30°C以上的情况下，由所述组合物形成纤维或用所述组合物涂布纤维。

[0029] 聚合物组分

[0030] 如在此使用的，术语“聚合物组分”包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物。所述聚合物组分任选地包含适用于制备细纤维的其他纤维形成聚合物材料。

[0031] 所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物可以是例如聚(4-乙烯基吡啶)均聚物、4-乙烯基吡啶共聚物、或其混合物。在此，术语“共聚物”包括由两种或更多种不同单体制备的聚合物，并且包括三元共聚物、四元共聚物等。

[0032] 可通过自由基聚合来聚合的任何单体可用作4-乙烯基吡啶共聚物中的4-乙烯基吡啶的共聚单体。例如，所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物可以是与单体的共聚物，所述单体包括苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、丙烯腈以及其组合。(甲基)丙烯酸烷基酯包括丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯。

[0033] 各种4-乙烯基吡啶共聚物可包括：苯乙烯和4-乙烯基吡啶的共聚物、(甲基)丙烯酸烷基酯和4-乙烯基吡啶的共聚物、以及丙烯腈和4-乙烯基吡啶的共聚物。(甲基)丙烯酸烷基酯可包括例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等。共聚物可通过将4-乙烯基吡啶单体与其他单体组合在反应混合物中来制备，所述其他单体是通过自由基聚合来聚合的。例如，共聚物可通过将4-乙烯基吡啶单体与苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、甲基丙烯酸烷基酯(例如，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯等)、丙烯酸烷基酯(例如，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等)、氯乙烯、乙酸乙烯酯等或其组合(例如，其混合物或共聚物)组合在反应混合物中来制备。例如，嵌段共聚物可通过将聚(4-乙烯基吡啶)与苯乙烯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯等组合在反应混合物中来制备。

[0034] 在一些实施例中，所述聚合物组分可包含除了含有4-乙烯基吡啶的聚合物以外的适用于制备细纤维的其他纤维形成聚合物材料。在一些实施例中，这些其他纤维形成聚合物材料具有比所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物更低的玻璃化转变温度(T_g)。实例包括尼龙、聚酰胺三元共聚物、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯醇(PVA)、聚氨酯或其组合(例如，其混合物或共聚物)。

[0035] 术语“尼龙”是所有长链合成聚酰胺的通用名称。典型地，尼龙命名包括诸如尼龙-6,6中的一系列数字，所述尼龙-6,6指示起始材料是C₆二胺和C₆二酸(第一位数指示C₆二胺并且第二位数指示C₆二羧酸化合物)。另一种尼龙可在少量水的存在下通过 ϵ -己内酰胺的

缩聚来制备。这个反应形成作为线性聚酰胺的尼龙-6(由环内酰胺,又称为 ϵ -氨基己酸制备)。此外,还想到尼龙共聚物。示例性尼龙材料包括尼龙-6、尼龙-6,6、尼龙-6,10,以及尼龙-6、尼龙-6,6和尼龙-6,10的三元共聚物;或其组合(例如,其混合物或共聚物)。

[0036] 共聚物可通过将各种二胺化合物、各种二酸化合物和各种环内酰胺结构组合在反应混合物中,并且然后用随机定位的单体材料形成呈聚酰胺结构的尼龙来制备。例如,尼龙-6,6-6,10材料是由己二胺以及C₆二酸和C₁₀二酸的共混物制备的尼龙。尼龙-6-6,6-6,10是通过 ϵ -氨基己酸、己二胺以及C₆二酸材料和C₁₀二酸材料的共混物的共聚制备的尼龙。

[0037] 典型地,含有4-乙烯基吡啶的聚合物的量被报告为重量百分数(wt-%)。典型地,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于溶剂的量是至少5wt-%、至少10wt-%、至少15wt-%、至少20wt-%、至少25wt-%、至少30wt-%、至少40wt-%、至少50wt-%、至少60wt-%、或至少70wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。典型地,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于溶剂的量是最高达10wt-%、最高达20wt-%、最高达30wt-%、最高达40wt-%、最高达45wt-%、最高达50wt-%、最高达55wt-%、最高达60wt-%、最高达65wt-%、最高达70wt-%、最高达80wt-%、或最高达90wt-%。在一些实施例中,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于溶剂的量是在5wt-%至10wt-%的范围内。在一些实施例中,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于溶剂的量是8wt-%。

[0038] 在一些实施例中,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于包含聚合物组分、溶剂和环氧化物的组合物的总重量的量是至少1wt-%、至少2wt-%、至少5wt-%、至少10wt-%、至少15wt-%、至少20wt-%、至少25wt-%、至少30wt-%、至少40wt-%、至少50wt-%、至少60wt-%、或至少70wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。典型地,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于组合物的总重量的量是最高达5wt-%、最高达10wt-%、最高达20wt-%、最高达30wt-%、最高达40wt-%、最高达45wt-%、最高达50wt-%、最高达55wt-%、最高达60wt-%、最高达65wt-%、最高达70wt-%、最高达80wt-%、或最高达90wt-%。

[0039] 在一些实施例中,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于聚合物组分的总重量的量是至少5wt-%、至少10wt-%、至少15wt-%、至少20wt-%、至少25wt-%、至少30wt-%、至少40wt-%、至少50wt-%、至少60wt-%、或至少70wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。在一些实施例中,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于聚合物组分的总重量的量是最高达40wt-%、最高达45wt-%、最高达50wt-%、最高达55wt-%、最高达60wt-%、最高达65wt-%、最高达70wt-%、最高达80wt-%、或最高达90wt-%。在一些实施例中,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于聚合物组分的总重量的量是在30wt-%至50wt-%的范围内或在40wt-%至50wt-%的范围内。

[0040] 典型地,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于聚合物组分中的聚合物固体的总重量的量是至少5wt-%、至少10wt-%、至少15wt-%、至少20wt-%、至少25wt-%、至少30wt-%、至少40wt-%、至少50wt-%、至少60wt-%、至少70wt-%、至少80wt-%、或至少90wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。典型地,含有4-乙烯基吡啶的聚合物相对于聚合物组分中的聚合物固体的总重量的量是最高达40wt-%、最高达50wt-%、最高达60wt-%、最高达70wt-%、最高达80wt-%、最高达90wt-%、或最高达100wt-%。典型地,不含有4-乙烯基吡啶的聚合物的量是最高达40wt-%、最高达50wt-%、最高达60wt-%、或最高达70wt-%。

[0041] 溶剂

[0042] 在某些实施例中，所述组合物包含不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂。在一些实施例中，所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和(如果存在)所述聚合物组分的其他聚合物至少部分地溶解在所述溶剂中。在一些实施例中，所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和(如果存在)所述聚合物组分的其他聚合物分散在所述溶剂中。在一些实施例中，所述环氧化物至少部分地溶解在所述溶剂中。

[0043] 在一些实施例中，溶解的特别优选的实例是乙醇。不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂的特别优选的实例是乙醇。可使用的其他质子溶剂包括例如甲醇、乙酸等。在一些实施例中，所述溶剂是非质子溶剂，例如像二甲基甲酰胺(DMF)、二噁烷、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯、乙腈、二甲亚砜(DMSO)、丙酮或其混合物。

[0044] 在一些实施例中，所述溶剂可抑制溶液相中的反应。可抑制溶液相中的反应的溶剂可能够与4-乙烯基吡啶复合。可抑制溶液相中的反应的溶剂包括例如非质子溶剂。例如，所述溶剂可以是二噁烷。虽然二噁烷抑制溶液相中的反应，但例如在纤维纺丝过程中去除溶剂之后，反应将继续进行。

[0045] 在一些实施例(包括例如其中细纤维将通过静电纺丝形成)中，可优选的是选择溶剂或溶剂共混物，使得所述聚合物组分溶于所述溶剂或溶剂共混物。

[0046] 环氧化物

[0047] 所述环氧化物是至少双官能的。适合的环氧化物可包括1,4-丁二醇二缩水甘油醚；双酚A二缩水甘油醚；双酚F环氧树脂；双酚A/F环氧树脂；改性的双酚A环氧树脂；溴化环氧树脂，包括可获自陶氏化学的商品名D.E.F.的那些；环氧酚醛清漆树脂，包括来自陶氏化学的以商品名D.E.N.出售的那些；环氧苯酚酚醛清漆树脂，包括来自亨斯迈化学的以商品名EPN出售的那些；环氧甲酚酚醛清漆树脂，包括来自亨斯迈化学的以商品名ECN出售的那些；双官能的脂环族环氧树脂，包括来自亨斯迈化学的以商品名ARALDITE CY出售的那些；缩水甘油胺型多官能环氧树脂，包括来自亨斯迈化学的以商品名ARALDITE MY出售的那些；来自迈图化学的以商品名EPON、EPI-REZ、EPIKOTE、EPONOL、EPONEX出售的环氧树脂；或其组合(例如，其混合物或共聚物)。

[0048] 细纤维的形成或涂布

[0049] 本披露的细纤维可通过以下方法来制备，所述方法包括：提供聚合物组分，其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物；提供溶剂；提供环氧化物，其中所述环氧化物是至少双官能的；将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物；并且从所述组合物中形成多根纤维。在某些实施例中，所有每根纤维由所述组合物制备。

[0050] 本披露的涂布的细纤维可通过以下方法来制备，所述方法包括：提供聚合物组分，其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物；提供溶剂；提供环氧化物，其中所述环氧化物是至少双官能的；提供预先形成的纤维；将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物；并且用所述组合物涂布所述纤维。有待涂布的纤维可由任何细纤维形成聚合物材料制备。适合的实例包括聚(4-乙烯基吡啶)、尼龙、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯醇(PVA)、聚氨酯、聚酰胺三元共混物651等，或其组合(例如，其混合物或共聚物)。如果希望，可使用各种聚合物的组合。可通过任何适当的方法来涂布纤维，所述方法包括例如浸涂、喷涂、气溶胶沉积等。

[0051] 在某些实施例中，将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合

物，并且在不需要增加所述组合物的温度的情况下，由所述组合物形成纤维或用所述组合物涂布纤维。在一些实施例中，将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物，并且在不需要从外部热源直接施加热量的情况下，由所述组合物形成纤维或用所述组合物涂布纤维。优选地，当所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合时，它们处于室温下。如果纤维被涂布，所述纤维当它用所述组合物涂布时可处于室温下。优选地，当所述纤维由所述组合物形成或用所述组合物涂布时，所述组合物处于室温下。在一些实施例中，将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物，并且在不需要增加所述聚合物组分、所述溶剂、所述环氧化物的温度的情况下，由所述组合物形成纤维或用所述组合物涂布纤维；所述组合物包含所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物；和/或所述纤维处于室温以上。在一些实施例中，所述聚合物组分、所述溶剂和/或所述环氧化物在形成所述组合物时的温度是最高达30℃、最高达40℃、最高达50℃、最高达60℃、最高达70℃、或最高达80℃。在一些实施例中，在不需要将所得组合物的温度增加到30℃以上、40℃以上、50℃以上、60℃以上、70℃以上、或80℃以上的情况下组合所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物。在一些实施例中，在不需要将所述组合物的温度和/或形成或涂布所述纤维的温度增加到30℃以上、40℃以上、50℃以上、60℃以上、70℃以上、或80℃以上的情况下，由所述组合物形成纤维或用所述组合物涂布纤维，所述组合物包含所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物。

[0052] 在一些实施例中，当将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合时，所述聚合物组分中的聚合物固体重量与所述环氧化物重量的比率是在1:0.4与1:1.5 (wt:wt) 之间。例如，在某些实施例中，当将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合时，所述聚合物组分中的聚合物固体重量与所述环氧化物重量的比率是1:0.4 (wt:wt)、1:0.6 (wt:wt)、1:0.8 (wt:wt)、1:1 (wt:wt) 或1:1.5 (wt:wt)。

[0053] 在一些实施例中，当将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合时，含有4-乙烯基吡啶的聚合物与环氧化物的摩尔比是在1:0.1与1:1.5之间。例如，在某些实施例中，含有4-乙烯基吡啶的聚合物与环氧化物的摩尔比是1:0.125、1:0.18、1:0.25或1:0.3。

[0054] 在一些实施例中，当将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合时，所述4-乙烯基吡啶重量与所述环氧化物重量的比率是在1:0.4与1:1 (wt:wt) 之间。例如，在某些实施例中，当将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合时，所述4-乙烯基吡啶重量与所述环氧化物重量的比率是1:0.4 (wt:wt)、1:0.6 (wt:wt)、1:0.8 (wt:wt) 或1:1 (wt:wt)。

[0055] 在一些实施例中，当将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合时，4-乙烯基吡啶与环氧化物的摩尔比是在1:0.1与1:1.5之间。例如，在某些实施例中，4-乙烯基吡啶与环氧化物的摩尔比是1:0.125、1:0.18、1:0.25或1:0.3。

[0056] 在某些实施例中，所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物组分中的反应基团(例如,N)与所述环氧化物中的反应基团(例如,缩水甘油醚)的摩尔比是在1:0.2与1:3之间。例如，在某些实施例中，烷氧基反应基团与烷氧基基团的摩尔比是1:0.25、1:0.36、1:0.5或1:0.06。

[0057] 在一些实施例中，将所述聚合物组分和所述溶剂组合，之后与所述环氧化物组合。在一些实施例中，可将所述聚合物组分和所述溶剂组合以形成溶液，之后与所述环氧化物组合。

[0058] 在一些实施例中，混合所述聚合物组分和溶剂，并且然后加热。所述溶剂可以是不

与4-乙烯基吡啶复合的溶剂。在一些实施例中，将所述混合物加热直到形成溶液。在一些实施例中，将所述聚合物组分和所述溶剂加热最高达30°C、最高达40°C、最高达50°C、最高达60°C、最高达70°C、最高达80°C、或最高达100°C。

[0059] 在一些实施例中，混合含有4-乙烯基吡啶的聚合物和溶剂，并且然后加热。所述溶剂可以是不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂。在一些实施例中，将所述混合物加热直到形成溶液。在一些实施例中，将所述混合物加热最高达30°C、最高达40°C、最高达50°C、最高达60°C、最高达70°C、最高达80°C、或最高达100°C。如果所述聚合物组分包含适用于制备细纤维的另一种纤维形成聚合物材料，这种其他纤维形成聚合物材料可任选地在加热所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和所述溶剂之后添加。

[0060] 如果之前加热，将所述聚合物组分和所述溶剂冷却，之后将所述聚合物组分和所述溶剂与所述环氧化物组合。优选地，将所述聚合物组分和所述溶剂冷却至室温。在一些实施例中，可将所述聚合物组分和所述溶剂冷却至最高达30°C、最高达40°C、最高达50°C、最高达60°C、最高达70°C、或最高达80°C的温度。

[0061] 在一些实施例中，将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且从所述组合物中形成多根纤维包括：使环氧化物、溶剂和聚合物组分混合，所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物；允许所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和环氧化物反应；并且去除所述溶剂的至少一部分。在一些实施例中，允许所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和环氧化物反应至少1小时(60分钟)、至少2小时(120分钟)、至少3小时(180分钟)、或至少4小时(240分钟)，之后去除所述溶剂的至少一部分。由所述组合物制备所得的纤维包含所述聚合物组分和所述环氧化物，并且可任选地包含所述溶剂的至少一部分。

[0062] 在一些实施例中，将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合进一步包括控制混合所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物时存在的环境温度和/或相对湿度。在一些实施例中，所述环境温度可以是至少60°F、至少70°F、至少72°F、或至少75°F。在一些实施例中，所述环境温度可以是最高达70°F、最高达72°F、最高达75°F、最高达80°F、或最高达85°F。在一些实施例中，相同温度下的相对湿度(即水蒸气分压与水的平衡蒸气压的比率)可以是至少8%、至少10%、至少12%、至少15%、至少18%、或至少20%。在一些实施例中，所述相对湿度可以是最高达10%、最高达12%、最高达15%、最高达20%、最高达30%、最高达40%、最高达50%、最高达80%、或最高达90%。

[0063] 在一些实施例中，将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物和从所述组合物中形成多根纤维是同时的。在一些实施例中，将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物和用所述组合物涂布纤维是同时的。

[0064] 在一些实施例中，在形成或涂布所述纤维之后，可将所述纤维储存。在一些实施例中，可控制储存过程中存在的所述环境温度和/或相对湿度。在一些实施例中，可在具有例如至少60°F、至少70°F、至少72°F、或至少75°F和/或最高达70°F、最高达72°F、最高达75°F、最高达80°F、或最高达85°F的环境温度的条件下储存所述纤维。在一些实施例中，可在具有至少8%、至少10%、至少12%、至少15%、至少18%、或至少20%和/或最高达10%、最高达12%、最高达15%、最高达20%、最高达30%、最高达40%、最高达50%、最高达80%、或最高达90%的相对湿度的条件下储存所述纤维。

[0065] 在一些实施例中，例如，在混合所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物时存在

的和/或在所述纤维的储存过程中存在的环境温度和/或相对湿度不能被控制时,所述纤维可在使用之前储存较长的时间;可增加相对于聚合物组分总重量的含有4-乙烯基吡啶的聚合物的重量;和/或可增加相对于环氧化物重量的含有4-乙烯基吡啶的聚合物的重量。

[0066] 在某些实施例中,本披露的细纤维展示出每次乙醇浸泡测试保留至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、或至少60%细纤维层效率。

[0067] 在某些实施例中,本披露的细纤维展示出每次热水浸泡测试保留至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、或至少60%细纤维层效率。

[0068] 可使用各种技术来制备本披露的细纤维,所述技术包括例如静电纺丝、离心或旋转纺丝、湿法纺丝、干法纺丝、熔融纺丝、挤出纺丝、直接纺丝、凝胶纺丝等。

[0069] 在例如静电纺丝或熔融纺丝形成的过程中,可将所述细纤维收集在支撑层上。所述支撑层可具有任何各种多孔材料,包括纤维材料、金属网等。典型地,用于所述支撑层的纤维材料可由天然纤维和/或合成纤维制成。在某些实施例中,所述支撑层包含具有至少5微米、或至少10微米的平均直径的纤维。在某些实施例中,所述支撑层可包含具有最高达250微米的平均直径的纤维。在某些实施例中,所述支撑层是至少0.005英寸(125微米)厚,并且经常是至少0.01英寸(250微米)厚。在某些实施例中,所述支撑层是最高达0.03英寸(750微米)厚。在某些实施例中,所述支撑层具有100克或更多的格利(Gurley)刚度。

[0070] 优选地,将细纤维材料的层布置在可渗透的粗糙纤维介质层(即,支撑层)的第一表面上,作为纤维层。此外,优选地,布置在所述第一可渗透的粗糙纤维材料层的第一表面上的所述第一细纤维材料层具有不大于50微米、更优选地不大于30微米、甚至更优选地不大于20微米,并且最优选地不大于10微米的总厚度。典型地和优选地,所述细纤维层的厚度是在用于制备所述层的细纤维平均直径的1至20倍(经常是1至8倍,并且更优选地不大于5倍)的厚度范围内。在某些实施例中,所述细纤维层具有至少0.05μm的厚度。在一些实施例中,所述细纤维层具有小于200微米的厚度。

[0071] 本披露的细纤维可使用静电纺丝(electrostatic spin)(即,静电纺丝(electrospin))方法来制备。用于形成细纤维的适合的静电纺丝设备包括储罐,在所述储罐中容纳形成细纤维的溶液;以及发射装置,所述发射装置通常由包括多个偏移孔的旋转部分组成。当所述静电纺丝设备在静电场中旋转时,所述发射装置上的溶液的微滴通过静电场加速朝向收集介质。面向发射器但与发射器间隔开的是格栅,收集介质(即,支撑层或基底)被定位在所述格栅上。空气可被抽吸穿过所述格栅。借助于适合的静电压源,在发射器与格栅之间维持高静电压电势。所述支撑层被定位在所述发射器与格栅之间以收集纤维。

[0072] 确切地说,格栅与所述发射器之间的静电压电势赋予材料电荷,所述电荷引起液体作为薄纤维从发射器中发射,所述薄纤维被抽吸朝向它们所到达的栅格并且被收集在基底上。在聚合物溶液的情况下,一部分溶剂在它们飞向基底的过程中从纤维中蒸发掉。当溶剂继续蒸发并且纤维冷却时,细纤维粘结到基底纤维上。选择静电场强度以确保当聚合物材料从发射器加速到收集介质时,加速度足以使所述聚合物材料成为非常薄的微纤维或纳米纤维结构。增加或减慢收集介质的前进速率可在成形介质上沉积更多或更少的发射纤维,从而允许控制沉积在其上的每层的厚度。

[0073] 可替代地,所述用于形成细纤维的静电纺丝设备可以是悬滴设备,即用聚合物溶

液填充的注射器。将高压施加到附接至所述注射器的针头上，并且在规定的泵速率下泵送所述聚合物溶液。当所述聚合物溶液的液滴从针头冒出时，它在静电场的影响下形成泰勒锥。在足够高的电压下，从经历拉伸的所述泰勒锥中发射射流并且形成细纤维，并且所述细纤维沉积在附接至旋转芯轴的介质上，所述介质充当收集器。静电纺丝方法通常使用具有5%-20%固体(基于聚合物)浓度的聚合物溶液。

[0074] 过滤介质和过滤元件

[0075] 本披露的细纤维可形成为过滤结构，诸如过滤介质。在此种结构中，本披露的所述细纤维材料被布置在(典型地，它们形成在并且粘附至)过滤基底(即，过滤基底)上。天然纤维基底和合成纤维基底可用作所述过滤基底。实例包括纺粘或熔喷支撑物或织物、合成纤维的织造物和非织造物、纤维素材料、以及玻璃纤维。挤出和冲孔的塑料筛网状材料是过滤基底的其他实例，有机聚合物的超滤(UF)膜和微滤(MF)膜也是过滤基底的其他实例。合成非织造物的实例包括聚酯非织造物、尼龙非织造物、聚烯烃(例如，聚丙烯)非织造物、或其共混的非织造物。片状基底(例如，纤维素和/或合成非织造网)是过滤基底的典型形式。然而，过滤材料的形状和结构典型地由设计工程师选择并且取决于特定的过滤应用。

[0076] 根据本披露的过滤介质构造可包括具有第一表面的可渗透粗糙纤维材料(即，介质或基底)层。第一细纤维介质层优选地布置在所述可渗透粗糙纤维介质层的第一表面上。

[0077] 优选地，所述可渗透粗糙纤维材料层包含具有至少5微米，并且更优选地至少12微米，并且甚至更优选地至少14微米的平均直径的纤维。优选地，所述粗糙纤维具有不大于50微米的平均直径。

[0078] 此外，优选地，所述可渗透粗糙纤维材料构成具有不大于260克/平方米(g/m^2)并且更优选地不大于150 g/m^2 的基础重量的介质。优选地，所述可渗透粗糙纤维材料构成具有至少0.5 g/m^2 并且更优选地至少8 g/m^2 的基础重量的介质。优选地，所述第一可渗透粗糙纤维介质层是至少0.0005英寸(12微米)厚，并且更优选地至少0.001英寸厚。优选地，所述第一可渗透粗糙纤维介质层是不大于0.030英寸厚。典型地和优选地，所述第一可渗透粗糙纤维介质层是0.001英寸至0.030英寸(25至800微米)厚。优选地，所述第一可渗透粗糙纤维介质层具有至少2米/分钟(m/min)的弗雷泽渗透率(设定在0.5英寸水下的分压)。优选地，所述第一可渗透粗糙纤维介质层具有不大于900 m/min 的弗雷泽渗透率(设定在0.5英寸水下的分压)。

[0079] 在优选的安排中，所述第一可渗透粗糙纤维材料层包含一种材料，如果通过弗雷泽渗透率测试与构造的其余部分分开评估，所述材料将表现出至少1 m/min 并且优选地至少2 m/min 的渗透率。在优选的安排中，所述第一可渗透粗糙纤维材料层包含一种材料，如果通过弗雷泽渗透率测试与构造的其余部分分开评估，所述材料将表现出不大于900 m/min 并且典型地和优选地2 m/min 至900 m/min 的渗透率。在此，当参考效率或低效扁平片材(LEFS)效率时，除非另外规定，否则参考指的是根据ASTM-1215-89，在如在此所述的20英尺/分钟(fpm, 6.1 m/min)下用0.78微米(μm)单分散聚苯乙烯球形颗粒测量时的效率。

[0080] 在这些实施例中，细纤维层可通过在过滤基底上形成多根细纤维来制造，从而形成过滤介质。然后可将所述过滤介质(即，细纤维层加上过滤基底)制造成过滤元件(即，过滤元件)，包括例如平板过滤器、筒式过滤器或其他过滤部件。此类过滤元件的实例描述于美国专利号6,746,517; 6,673,136; 6,800,117; 6,875,256; 6,716,274; 和7,316,723中。然

而,过滤材料的形状和结构典型地由设计工程师选择并且取决于特定的过滤应用。

[0081] 示例性制备纤维方法实施例

[0082] 1.一种制备细纤维的方法,所述方法包括:

[0083] 提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;

[0084] 提供不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂;

[0085] 提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;并且

[0086] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且从所述组合物中形成多根纤维,使得所有每根纤维由所述组合物制备。

[0087] 2.一种制备细纤维的方法,所述方法包括:

[0088] 提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;

[0089] 提供溶剂;

[0090] 提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;并且

[0091] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且从所述组合物中形成多根纤维,使得在不需要将所述组合物的温度增加到80°C以上的情况下由所述组合物制备所有每根纤维。

[0092] 3.如实施例1至2中任一项所述的方法,其中所述多根纤维在不需要将所述组合物的温度增加到80°C以上或30°C以上的情况下形成。

[0093] 4.如实施例1至3中任一项所述的方法,其中在室温下组合所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物,并且其中所述多根纤维在不需要增加所述组合物的温度的情况下形成。

[0094] 5.如实施例1至4中任一项所述的方法,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物包括聚(4-乙烯基吡啶)均聚物、4-乙烯基吡啶共聚物、或其混合物。

[0095] 6.如实施例5所述的方法,其中所述含有4-乙烯基吡啶的共聚物包括4-乙烯基吡啶和共聚单体的共聚物,所述共聚单体包括苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或丙烯腈、或其组合。

[0096] 7.如实施例1至6中任一项所述的方法,其中所述环氧化物包括1,4-丁二醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、双酚F环氧树脂、双酚A/F环氧树脂、改性的双酚A环氧树脂、溴化环氧树脂、环氧酚醛清漆树脂、环氧苯酚酚醛清漆树脂、环氧甲酚酚醛清漆树脂、双官能的脂环族环氧树脂、或缩水甘油胺型多官能环氧树脂、或其组合。

[0097] 8.如实施例1至7中任一项所述的方法,其中所述聚合物组分进一步包含尼龙、聚酰胺三元共聚物、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯醇(PVA)、或聚氨酯、或其组合。

[0098] 9.如实施例8所述的方法,其中所述聚合物组分包含尼龙,并且进一步其中所述尼龙包括尼龙-6;尼龙-6,6;尼龙-6,10;或尼龙-6、尼龙-6,6和尼龙-6,10的三元共聚物;或其组合。

[0099] 10.如实施例1至9中任一项所述的方法,其中所述溶剂包括质子溶剂。

[0100] 11.如实施例1至10中任一项所述的方法,其中所述溶剂包括乙醇。

[0101] 12.如实施例1至11中任一项所述的方法,其中所述溶剂包括非质子溶剂。

[0102] 13.如实施例12所述的方法,其中所述非质子溶剂包括二噁烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙腈、DMF、DMSO、或丙酮、或其混合物。

- [0103] 14. 如实施例1至13中任一项所述的方法,进一步包括将所述聚合物组分和所述溶剂组合,并且加热然后冷却所述聚合物组分和所述溶剂,之后将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合。
- [0104] 15. 如实施例14所述的方法,其中将所述聚合物组分和所述溶剂冷却至室温。
- [0105] 16. 如实施例2至15中任一项所述的方法,其中所述溶剂不与4-乙烯基吡啶复合。
- [0106] 17. 如实施例1至16中任一项所述的方法,其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且从所述组合物中形成多根纤维包括:
- [0107] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物混合;
- [0108] 允许所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和所述环氧化物反应;并且
- [0109] 去除所述溶剂的至少一部分。
- [0110] 18. 如实施例17所述的方法,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和所述环氧化物允许反应至少1小时(60分钟),之后去除所述溶剂的至少一部分。
- [0111] 19. 如实施例17或18中任一项所述的方法,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和所述环氧化物允许反应至少2小时(120分钟),之后去除所述溶剂的至少一部分。
- [0112] 20. 如实施例17至19中任一项所述的方法,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和所述环氧化物允许反应至少3小时(180分钟),之后去除所述溶剂的至少一部分。
- [0113] 21. 如实施例1至20中任一项所述的方法,其中所述溶剂是乙醇。
- [0114] 22. 如实施例1至21中任一项所述的方法,其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物和从所述组合物中形成多根纤维是同时的。
- [0115] 23. 如实施例1至22中任一项所述的方法,其中从所述组合物中形成多根纤维包括对纤维进行静电纺丝。
- [0116] 24. 如实施例1至23中任一项所述的方法,其中所述聚合物组分包含基于聚合物固体至少20wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。
- [0117] 25. 如实施例1至24中任一项所述的方法,其中所述聚合物组分包含基于聚合物固体至少30wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。
- [0118] 26. 如实施例1至25中任一项所述的方法,其中含有4-乙烯基吡啶的聚合物与环氧化物的摩尔比是在1:0.1与1:1.5之间。
- [0119] 示例性制备涂布的纤维方法实施例
- [0120] 1. 一种制备涂布的细纤维的方法,所述方法包括:
- [0121] 提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;
- [0122] 提供不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂;
- [0123] 提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;
- [0124] 提供纤维;并且
- [0125] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且用所述组合物涂布所述纤维。
- [0126] 2. 一种制备涂布的细纤维的方法,所述方法包括:
- [0127] 提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;
- [0128] 提供溶剂;
- [0129] 提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;

[0130] 提供纤维；并且

[0131] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物，并且在不需要将所述组合物的温度或所述纤维的温度增加到80°C以上的情况下用所述组合物涂布所述纤维。

[0132] 3. 如实施例1或2中任一项所述的方法，其中所述纤维在不需要将所述组合物的温度或所述纤维的温度增加到80°C以上或30°C以上的情况下进行涂布。

[0133] 4. 如实施例1至3中任一项所述的方法，其中在室温下组合所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物，并且其中所述纤维在不需要将所述组合物的温度或所述纤维的温度增加到室温以上的情况下进行涂布。

[0134] 5. 如实施例1至4中任一项所述的方法，其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物包括聚(4-乙烯基吡啶)均聚物、4-乙烯基吡啶共聚物、或其混合物。

[0135] 6. 如实施例5所述的方法，其中所述含有4-乙烯基吡啶的共聚物包括4-乙烯基吡啶和共聚单体的共聚物，所述共聚单体包括苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或丙烯腈、或其组合。

[0136] 7. 如实施例1至6中任一项所述的方法，其中所述环氧化物包括1,4-丁二醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、双酚F环氧树脂、双酚A/F环氧树脂、改性的双酚A环氧树脂、溴化环氧树脂、环氧酚醛清漆树脂、环氧苯酚酚醛清漆树脂、环氧甲酚酚醛清漆树脂、双官能的脂环族环氧树脂、或缩水甘油胺型多官能环氧树脂、或其组合。

[0137] 8. 如实施例1至7中任一项所述的方法，其中所述聚合物组分进一步包含尼龙、聚酰胺三元共聚物、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯醇(PVA)、或聚氨酯、或其组合。

[0138] 9. 如实施例8所述的方法，其中所述聚合物组分包含尼龙，并且进一步其中所述尼龙包括尼龙-6；尼龙-6,6；尼龙-6,10；或尼龙-6、尼龙-6,6和尼龙-6,10的三元共聚物；或其组合。

[0139] 10. 如实施例1至9中任一项所述的方法，其中所述溶剂包括质子溶剂。

[0140] 11. 如实施例1至10中任一项所述的方法，其中所述溶剂包括乙醇。

[0141] 12. 如实施例1至11中任一项所述的方法，其中所述溶剂包括非质子溶剂。

[0142] 13. 如实施例12所述的方法，其中所述非质子溶剂包括二噁烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙腈、DMF、DMSO、或丙酮、或其混合物。

[0143] 14. 如实施例1至13中任一项所述的方法，进一步包括将所述聚合物组分和所述溶剂组合，并且加热然后冷却所述聚合物组分和所述溶剂，之后将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合。

[0144] 15. 如实施例14所述的方法，其中将所述聚合物组分和所述溶剂冷却至室温。

[0145] 16. 如实施例2至15中任一项所述的方法，其中所述溶剂不与4-乙烯基吡啶复合。

[0146] 17. 如实施例1至16中任一项所述的方法，其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且用所述组合物涂布所述纤维包括：

[0147] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物混合；

[0148] 允许所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和环氧化物反应；并且

[0149] 去除所述溶剂的至少一部分。

[0150] 18. 如实施例17所述的方法，其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和环氧化物允

许反应至少1小时(60分钟),之后去除所述溶剂的至少一部分。

[0151] 19. 如实施例17或18中任一项所述的方法,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和环氧化物允许反应至少2小时(120分钟),之后去除所述溶剂的至少一部分。

[0152] 20. 如实施例17至19中任一项所述的方法,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和环氧化物允许反应至少3小时(180分钟),之后去除所述溶剂的至少一部分。

[0153] 21. 如实施例1至20中任一项所述的方法,其中所述溶剂是乙醇。

[0154] 22. 如实施例1至21中任一项所述的方法,其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物和用所述组合物涂布所述纤维是同时的。

[0155] 23. 如实施例1至22中任一项所述的方法,其中用所述组合物涂布所述纤维包括浸涂、喷涂或气溶胶沉积。

[0156] 24. 如实施例1至23中任一项所述的方法,其中所述聚合物组分包含基于聚合物固体至少20wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。

[0157] 25. 如实施例1至24中任一项所述的方法,其中所述聚合物组分包含基于聚合物固体至少30wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。

[0158] 26. 如实施例1至25中任一项所述的方法,其中含有4-乙烯基吡啶的聚合物与环氧化物的摩尔比是在1:0.1与1:1.5之间。

[0159] 示例性纤维实施例

[0160] 1. 一种细纤维,其中所有所述纤维包含组合物,所述组合物包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物和环氧化物的反应产物,其中所述环氧化物是至少双官能的。

[0161] 2. 如权利要求1所述的细纤维,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物包括聚(4-乙烯基吡啶)均聚物、4-乙烯基吡啶共聚物、或其混合物。

[0162] 3. 如权利要求2所述的细纤维,其中所述4-乙烯基吡啶的共聚物包括4-乙烯基吡啶和共聚单体的共聚物,所述共聚单体包括苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或丙烯腈、或其组合。

[0163] 4. 如权利要求1至3中任一项所述的细纤维,其中所述环氧化物包括1,4-丁二醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、双酚F环氧树脂、双酚A/F环氧树脂、改性的双酚A环氧树脂、溴化环氧树脂、环氧酚醛清漆树脂、环氧苯酚酚醛清漆树脂、环氧甲酚酚醛清漆树脂、双官能的脂环族环氧树脂、或缩水甘油胺型多官能环氧树脂、或其组合。

[0164] 5. 如实施例1至4中任一项所述的细纤维,其中所述组合物进一步包含尼龙、聚酰胺三元共聚物、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯醇(PVA)、或聚氨酯、或其组合。

[0165] 6. 如实施例5所述的细纤维,其中所述组合物包含尼龙,并且进一步其中所述尼龙包括尼龙-6;尼龙-6,6;尼龙-6,10;或尼龙-6、尼龙-6,6和尼龙-6,10的三元共聚物;或其组合。

[0166] 7. 如实施例1至6中任一项所述的细纤维,其中所述聚合物组分包含基于聚合物固体至少20wt-%的所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物。

[0167] 8. 如实施例1至7中任一项所述的细纤维,其中所述聚合物组分包含基于聚合物固体至少30wt-%的所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物。

[0168] 9. 如实施例1至8中任一项所述的细纤维,其中含有4-乙烯基吡啶的聚合物与环氧化物的摩尔比是在1:0.1与1:1.5之间。

- [0169] 示例性过滤介质和过滤元件实施例
- [0170] 1. 一种过滤介质,包含多根如在此所披露的实施例中任一项所述的纤维。
- [0171] 2. 一种液体过滤介质,包含多根如在此所披露的实施例中任一项所述的纤维。
- [0172] 3. 一种空气过滤介质,包含多根如在此所披露的实施例中任一项所述的纤维。
- [0173] 4. 如实施例1所述的过滤介质,进一步包括过滤基底,其中所述多根纤维被布置在所述基底上以形成细纤维层。
- [0174] 5. 如实施例4所述的过滤介质,其中所述细纤维层具有小于或等于200微米的厚度。
- [0175] 6. 如实施例4或5中任一项所述的过滤介质,其中所述过滤基底包括非织造基底。
- [0176] 7. 如实施例4至6中任一项所述的过滤介质,其中所述细纤维层是静电纺丝层并且所述过滤基底包括纤维素、纤维素/合成共混物、或合成非织造物。
- [0177] 8. 如实施例4至7中任一项所述的过滤介质,其中所述过滤基底包括聚酯非织造物、聚烯烃非织造织物、以及共混非织造织物中的至少一种。
- [0178] 9. 如实施例4至8中任一项所述的过滤介质,其中所述过滤基底包括纺粘支撑物。
- [0179] 10. 一种过滤元件,包括如实施例4至9中任一项所述的过滤介质。
- [0180] 示例性方法限定产品实施例
- [0181] 1. 一种通过方法制备的细纤维,所述方法包括:
- [0182] 提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;
- [0183] 提供不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂;
- [0184] 提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;
- [0185] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且从所述组合物中形成多根纤维,使得所有每根纤维由所述组合物制备。
- [0186] 2. 一种通过方法制备的细纤维,所述方法包括:
- [0187] 提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;
- [0188] 提供溶剂;
- [0189] 提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;
- [0190] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且从所述组合物中形成多根纤维,使得在不需要将所述组合物的温度增加到80℃以上的情况下由所述组合物制备所有每根纤维。
- [0191] 3. 一种通过方法制备的涂布的细纤维,所述方法包括:
- [0192] 提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;
- [0193] 提供不与4-乙烯基吡啶复合的溶剂;
- [0194] 提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;
- [0195] 提供纤维;
- [0196] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且用所述组合物涂布所述纤维。
- [0197] 4. 一种通过方法制备的涂布的细纤维,所述方法包括:
- [0198] 提供聚合物组分,其中所述聚合物组分包含含有4-乙烯基吡啶的聚合物;
- [0199] 提供溶剂;

- [0200] 提供环氧化物,其中所述环氧化物是至少双官能的;
- [0201] 提供纤维;并且
- [0202] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物,并且在不需要将所述组合物的温度或所述纤维的温度增加到80℃以上的情况下用所述组合物涂布所述纤维。
- [0203] 5.如实施例1至4中任一项所述的细纤维,其中所述溶剂包括质子溶剂。
- [0204] 6.如实施例1至5中任一项所述的细纤维,其中所述溶剂包括乙醇。
- [0205] 7.如实施例1至6中任一项所述的细纤维,其中所述溶剂包括非质子溶剂。
- [0206] 8.如实施例7所述的细纤维,其中所述非质子溶剂包括二噁烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙腈、DMF、DMSO、或丙酮、或其混合物。
- [0207] 9.如实施例1至8中任一项所述的细纤维,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物包括聚(4-乙烯基吡啶)均聚物、4-乙烯基吡啶共聚物、或其混合物。
- [0208] 10.如实施例9所述的细纤维,其中所述含有4-乙烯基吡啶的共聚物包括4-乙烯基吡啶和共聚单体的共聚物,所述共聚单体包括苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、或丙烯腈、或其组合。
- [0209] 11.如实施例1至10中任一项所述的细纤维,其中所述环氧化物包括1,4-丁二醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、双酚F环氧树脂、双酚A/F环氧树脂、改性的双酚A环氧树脂、溴化环氧树脂、环氧酚醛清漆树脂、环氧苯酚酚醛清漆树脂、环氧甲酚酚醛清漆树脂、双官能的脂环族环氧树脂、或缩水甘油胺型多官能环氧树脂、或其组合。
- [0210] 12.如实施例1至11中任一项所述的细纤维,其中所述聚合物组分进一步包含尼龙、聚酰胺三元共聚物、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯醇(PVA)、或聚氨酯、或其组合。
- [0211] 13.如实施例12所述的细纤维,其中所述聚合物组分包含尼龙,并且进一步其中所述尼龙包括尼龙-6;尼龙-6,6;尼龙-6,10;或尼龙-6、尼龙-6,6和尼龙-6,10的三元共聚物;或其组合。
- [0212] 14.如实施例1至13中任一项所述的细纤维,其中所述方法进一步包括将所述聚合物组分和所述溶剂混合,并且加热然后冷却所述聚合物组分和所述溶剂,之后将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合。
- [0213] 15.如实施例14所述的细纤维,其中将所述聚合物组分和所述溶剂冷却至室温。
- [0214] 16.如实施例1至15中任一项所述的细纤维,其中所述溶剂不与4-乙烯基吡啶复合。
- [0215] 17.如实施例1至16中任一项所述的细纤维,其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物并且从所述组合物中形成多根纤维包括:
- [0216] 将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物混合;
- [0217] 允许所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和所述环氧化物反应;并且
- [0218] 去除所述溶剂的至少一部分。
- [0219] 18.如实施例17所述的细纤维,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和所述环氧化物允许反应至少1小时(60分钟),之后去除所述溶剂的至少一部分。
- [0220] 19.如实施例17或18中任一项所述的细纤维,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和所述环氧化物允许反应至少2小时(120分钟),之后去除所述溶剂的至少一部分。

[0221] 20. 如实施例17至19中任一项所述的细纤维,其中所述含有4-乙烯基吡啶的聚合物和所述环氧化物允许反应至少3小时(180分钟),之后去除所述溶剂的至少一部分。

[0222] 21. 如实施例1至20中任一项所述的细纤维,其中所述溶剂是乙醇。

[0223] 22. 如实施例1至21中任一项所述的细纤维,其中将所述聚合物组分、所述溶剂和所述环氧化物组合以形成组合物和从所述组合物中形成多根纤维是同时的。

[0224] 23. 如实施例1至22中任一项所述的细纤维,其中从所述组合物中形成多根纤维包括对纤维进行静电纺丝。

[0225] 24. 如实施例1至23中任一项所述的细纤维,其中所述聚合物组分包含基于聚合物固体至少20wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。

[0226] 25. 如实施例1至24中任一项所述的细纤维,其中所述聚合物组分包含基于聚合物固体至少30wt-%的含有4-乙烯基吡啶的聚合物。

[0227] 26. 如实施例1至25中任一项所述的细纤维,其中含有4-乙烯基吡啶的聚合物与环氧化物的摩尔比是在1:0.1与1:1.5之间。

[0228] 实例

[0229] 通过以下实例进一步说明本披露的目的和优点,但是在这些实例中叙述的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为过度限制本披露。

[0230] 用于实例中的材料表

名称 (如文献中/制造商所列)	如实例中所用的名称	获自
聚(4-乙烯基吡啶)	P4VP	美国 Scientific Polymer 公司 (Scientific Polymer)
双酚 A 二缩水甘油醚	BADGE	美国西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich Chemicals)
SVP651/Isocor 651	聚酰胺三元共聚物 651	莎士比亚公司 (Shakespeare Co.) / 佳顿应用材料公司 (Jarden Applied Materials)

[0232] 测试程序

[0233] 过滤效率测量

[0234] 测量过滤介质(基底+细纤维)效率并且报告为低效扁平片材(LEFS)效率。LEFS效率是指当根据ASTM-1215-89测试时,在20英尺/分钟(ft/min)的表面速度下去除0.78微米乳胶颗粒的效率。

[0235] 乙醇浸泡测试

[0236] 测量细纤维样品的LEFS效率,所述细纤维样品呈布置在基底上的层的形式。测量之后,在环境条件下将所述样品浸没在乙醇(190proof(酒精纯度))中持续1min。去除所述样品,干燥,并且重新测量LEFS效率。评估所述样品的如根据美国专利号6,743,273中描述的程序(“保留的细纤维层效率”)所测定的保留细纤维层效率的量。结果可被简单报告为

LEFS效率或保留的细纤维层。保留的细纤维层效率的量被报告为细纤维初始量的百分比，并且称为“保留的细纤维层效率”。这个百分比很好地指示所达到的交联程度是否足以保护细纤维材料不受由乙醇带来的侵蚀/溶解或分层。

[0237] 热水浸泡测试

[0238] 本测试非常类似于以上描述的乙醇浸泡测试，除了所述样品被浸没在热水(140°F)中持续5分钟。去除所述样品，干燥，并且评估如上所述并且根据美国专利号6,743,273中描述的程序(“保留的细纤维层效率”)的保留细纤维层效率的量。细纤维层效率的量很好地指示所达到的交联程度是否足以保护细纤维材料不受由热水带来的侵蚀/溶解。

[0239] 制备方法

[0240] 实例1

[0241] 在不施加热量(即，在没有任何热输入)的情况下，通过机械搅拌制备含有聚(4-乙烯基吡啶)(P4VP)和乙醇的聚合物混合物，以产生8%固体的溶液。在所述P4VP完全溶解之后，添加双酚A二缩水甘油醚(BADGE)，同时保持机械搅拌。聚(4-乙烯基吡啶)与BADGE的重量比是1:0.8(wt:wt)或1:1(wt:wt)。允许所述溶液反应4小时，并且然后使用悬滴静电纺丝技术进行静电纺丝以在过滤基底上形成细纤维层。针对本实例，使用30KV至40KV的电压以在基底材料上形成所述细纤维层，所述基底材料在距离发射器4英寸的距离处移动。所述基底是平坦的纤维素介质(EN848,Hollingsworth&Vose公司，麻萨诸塞州东沃波尔(Hollingsworth&Vose,East Walpole,MA))，其中平均基重为83g/m²，平均厚度为0.29mm，并且平均弗雷泽渗透率为6.7m/min。

[0242] 在1天、3天、7天和18天之后，在从细纤维负载的基底切下来的圆盘上进行乙醇浸泡测试和热水浸泡测试。将所述样品储存在环境温度和湿度条件下。受到后处理(PT)(130°C持续10分钟)以迫使反应完成的样品充当对照样品。图1示出了乙醇浸泡后和热水浸泡后保留的细纤维层效率。

[0243] 实例2

[0244] 再次重复实例1；然而，所采用的P4VP与BADGE比率是1:0.4;1:0.6;1:0.8和1:1，并且将添加环氧化物之后溶液中的反应时间减少至3小时。在样品圆盘上进行乙醇浸泡测试和热水浸泡测试，所述样品圆盘已在环境温度和湿度条件下储存0天(在静电纺丝后即刻)、1天、3天、7天和22天。通过在130°C下加热10分钟来后处理(PT)的样品充当对照样品。图2示出了乙醇浸泡后和热水浸泡后保留的细纤维层效率。

[0245] 实例3

[0246] 正如在实例1和2中，用P4VP:BADGE制备混合物；然后，所采用的P4VP与BADGE比率是1:0.6;1:0.7;1:0.8;1:0.9和1:1。另外，在不施加热量(即，在没有任何热输入)的情况下，通过机械搅拌制备含有P4VP和二噁烷与乙醇溶液的另外聚合物混合物，以产生8%固体的溶液，所述二噁烷与乙醇溶液具有二噁烷:乙醇比率=30:70(vol/vol)。允许所述溶液反应3小时，并且然后如实例1中所述进行静电纺丝。

[0247] 在样品圆盘上进行乙醇浸泡和热水浸泡测试，所述样品圆盘已在环境温度和湿度条件下储存0天(在静电纺丝后即刻)、1天、3天、11天和22天。另外，后处理(PT)至130°C持续10分钟的样品充当对照样品。图3示出了乙醇浸泡后和热水浸泡后保留的细纤维层效率。

[0248] 实例4

[0249] 制备含有聚(4-乙烯基吡啶)(P4VP)、聚酰胺三元共混物651和乙醇的聚合物溶液，并且加热至60°C以产生8%固体的溶液。所使用的651:P4VP比率是30:70和52:48(wt:wt)。冷却至室温后，添加双酚A二缩水甘油醚(BADGE)，使得P4VP:BUDGE比率=1:0.8。允许在搅动下使所述溶液反应4小时，并且然后使用悬滴静电纺丝技术进行静电纺丝以在过滤基底上形成细纤维层。针对本实例，使用40KV的电压以在基底材料上形成所述细纤维层，所述基底材料在距离发射器4英寸的距离处。所述基底是平坦的纤维素介质(EN848，Hollingsworth&Vose公司，麻萨诸塞州东沃波尔(Hollingsworth&Vose, East Walpole, MA))，其中平均基重为83g/m²，平均厚度为0.29mm，并且平均弗雷泽渗透率为6.7m/min。

[0250] 在0天、1天、5天、13天和21天之后，在从细纤维负载的基底切下来的圆盘上进行乙醇浸泡测试和热水浸泡测试。将所述样品储存在环境温度和湿度条件下。后处理(PT)至130°C持续10分钟的样品充当对照样品。图4示出了乙醇浸泡后和热水浸泡后保留的细纤维层效率。

[0251] 实例5

[0252] 重复实例4；然而，所使用的651:P4VP的共混比率是30:70;52:48和70:30。另外，制备对照溶液，所述对照溶液包含聚酰胺三元共聚物651:P4VP=52:48，其中不添加BADGE(即，P4VP:BUDGE=1:0)。

[0253] 在圆盘上进行乙醇浸泡和热水浸泡测试，所述圆盘保持在环境温度和湿度条件下0天、1天、3天、7天和21天。后处理(PT)至130°C持续10分钟的样品充当对照样品。图5示出了乙醇浸泡后和热水浸泡后保留的细纤维层效率。

[0254] 实例6

[0255] 再次重复实例4；然而，使用651:P4VP=52:48;60:40;70:30;80:20;90:10和100:0(无P4VP)的共混比率。另外，制备对照溶液，所述对照溶液仅包含尼龙三元共聚物(聚酰胺三元共聚物651)但无P4VP和无环氧化物(BADGE)。

[0256] 在圆盘上进行乙醇和热水浸泡测试，所述圆盘保持在环境温度和湿度条件下0天、1天、5天和12天。后处理(PT)至130°C持续10分钟的样品充当对照样品。图6示出了乙醇浸泡后和热水浸泡后保留的细纤维层效率。

[0257] 实例7

[0258] 制备含有聚(4-乙烯基吡啶)(P4VP)、聚酰胺三元共混物651和乙醇的聚合物溶液，并且加热至60°C以产生8%固体的溶液。651:P4VP比率是60:40(wt:wt)。冷却至室温后，添加双酚A二缩水甘油醚(BADGE)，使得P4VP:BUDGE比率是1:0.8或1:1。允许在搅动下使所述溶液反应4小时，并且然后使用悬滴静电纺丝技术进行静电纺丝以在过滤基底上形成细纤维层。针对本实例，使用40KV的电压以在基底材料上形成所述细纤维层，所述基底材料在距离发射器4英寸的距离处。所述基底是平坦的纤维素介质(EN848，Hollingsworth&Vose公司，麻萨诸塞州东沃波尔(Hollingsworth&Vose, East Walpole, MA))，其中平均基重为83g/m²，平均厚度为0.29mm，并且平均弗雷泽渗透率为6.7m/min。

[0259] 在0天、1天、5天、13天和21天之后，在从细纤维负载的基底切下来的圆盘上进行乙醇浸泡测试和热水浸泡测试。将所述样品储存在环境温度和湿度条件下或在具有72°F温度和10%至12%湿度的调节的房间中。后处理(PT)至130°C持续10分钟的样品充当对照样品。图7示出了乙醇浸泡后和热水浸泡后保留的细纤维层效率。

[0260] 在此引用的所有专利、专利申请和出版物的全部披露内容均通过引用结合。在本申请的披露内容和通过引用结合在此的任何文献的披露内容之间存在任何不一致的情况下，应以本申请的披露内容为准。上述具体实施方式和实例仅为清楚理解而给出。不应被理解为不必要的限制。本发明并不限于所示和所述的准确细节，对本领域的技术人员显而易见的变型将包括在由权利要求书所限定的本发明内。

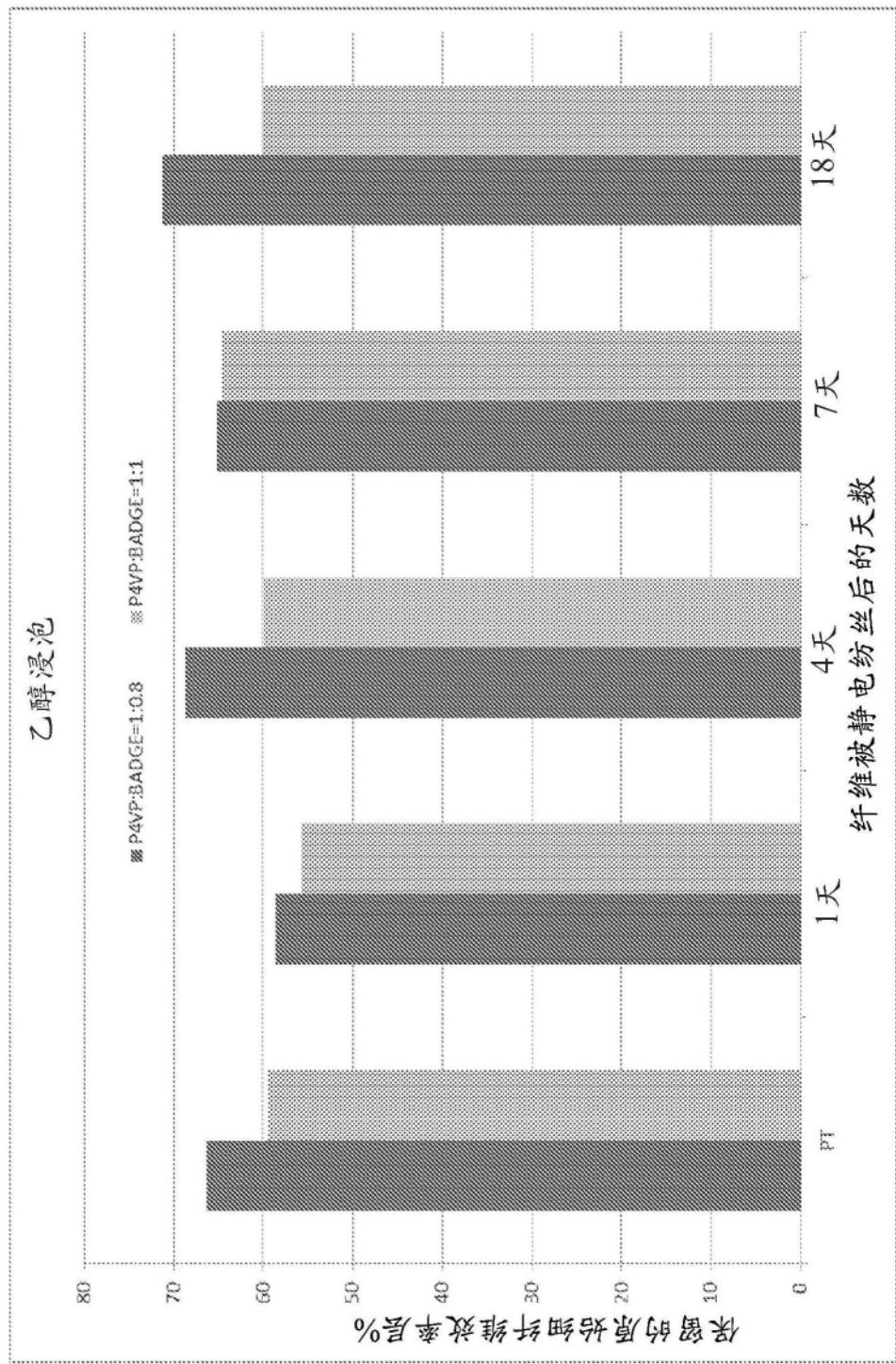


图1A

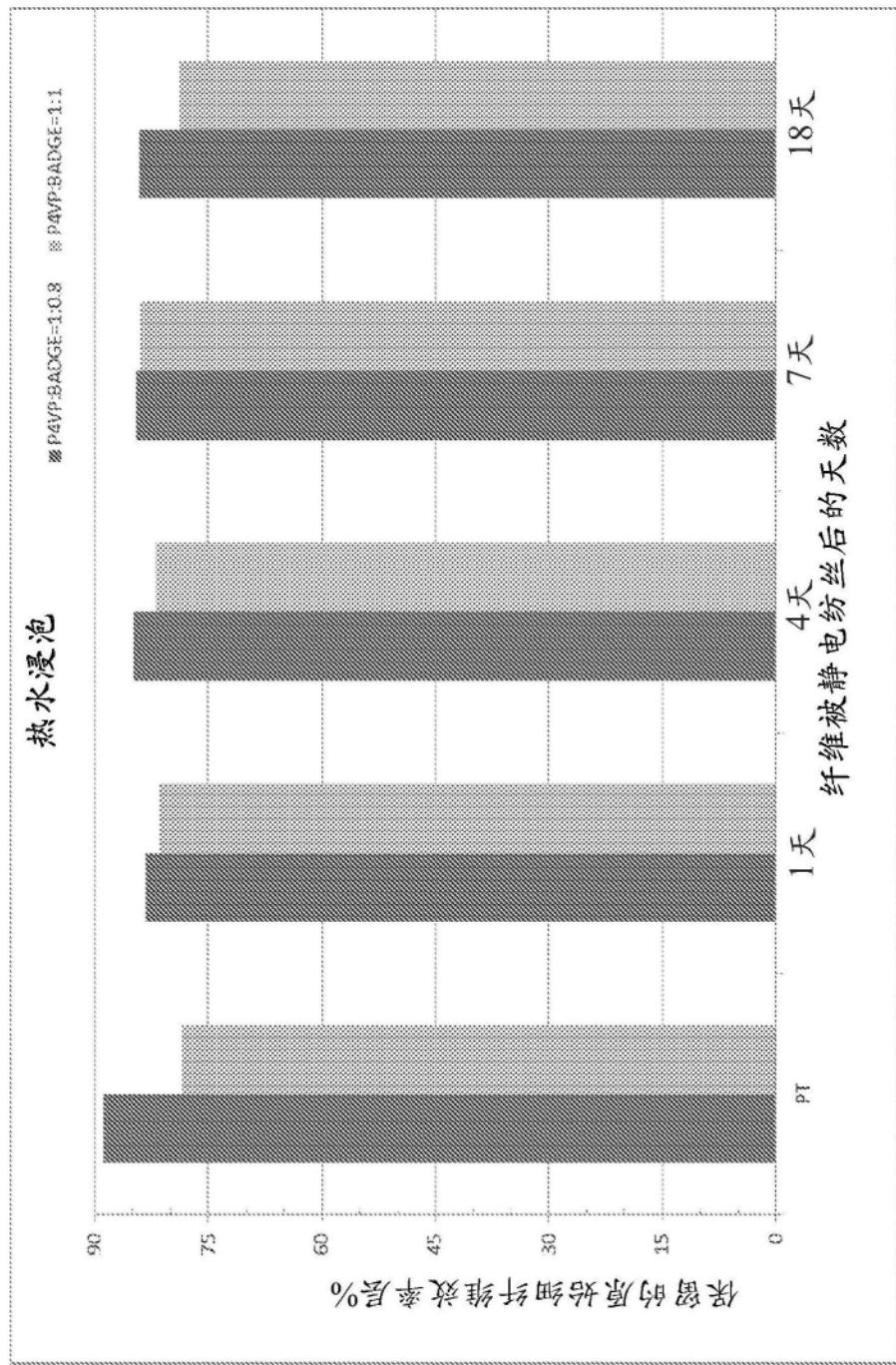


图1B

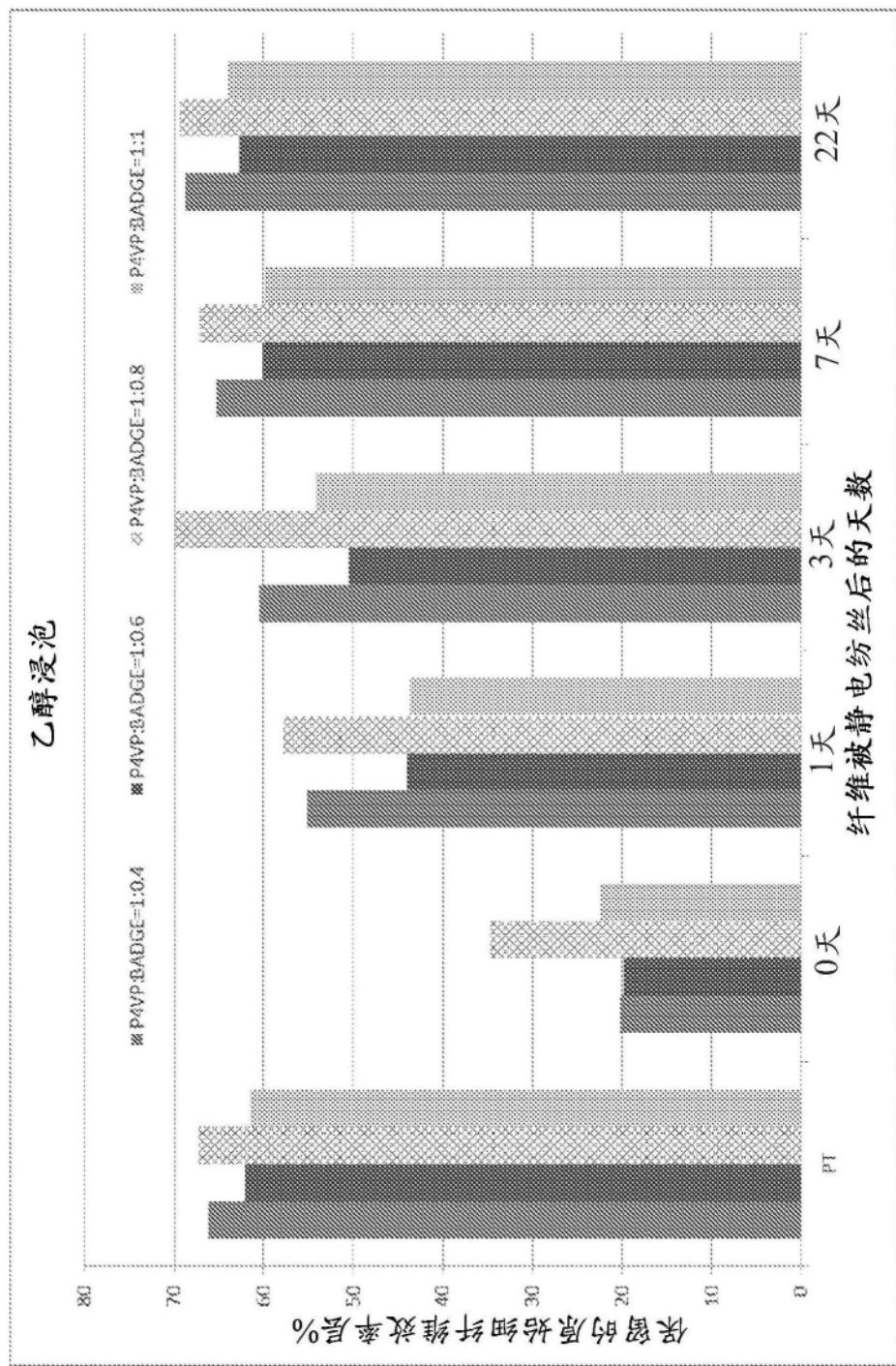


图2A

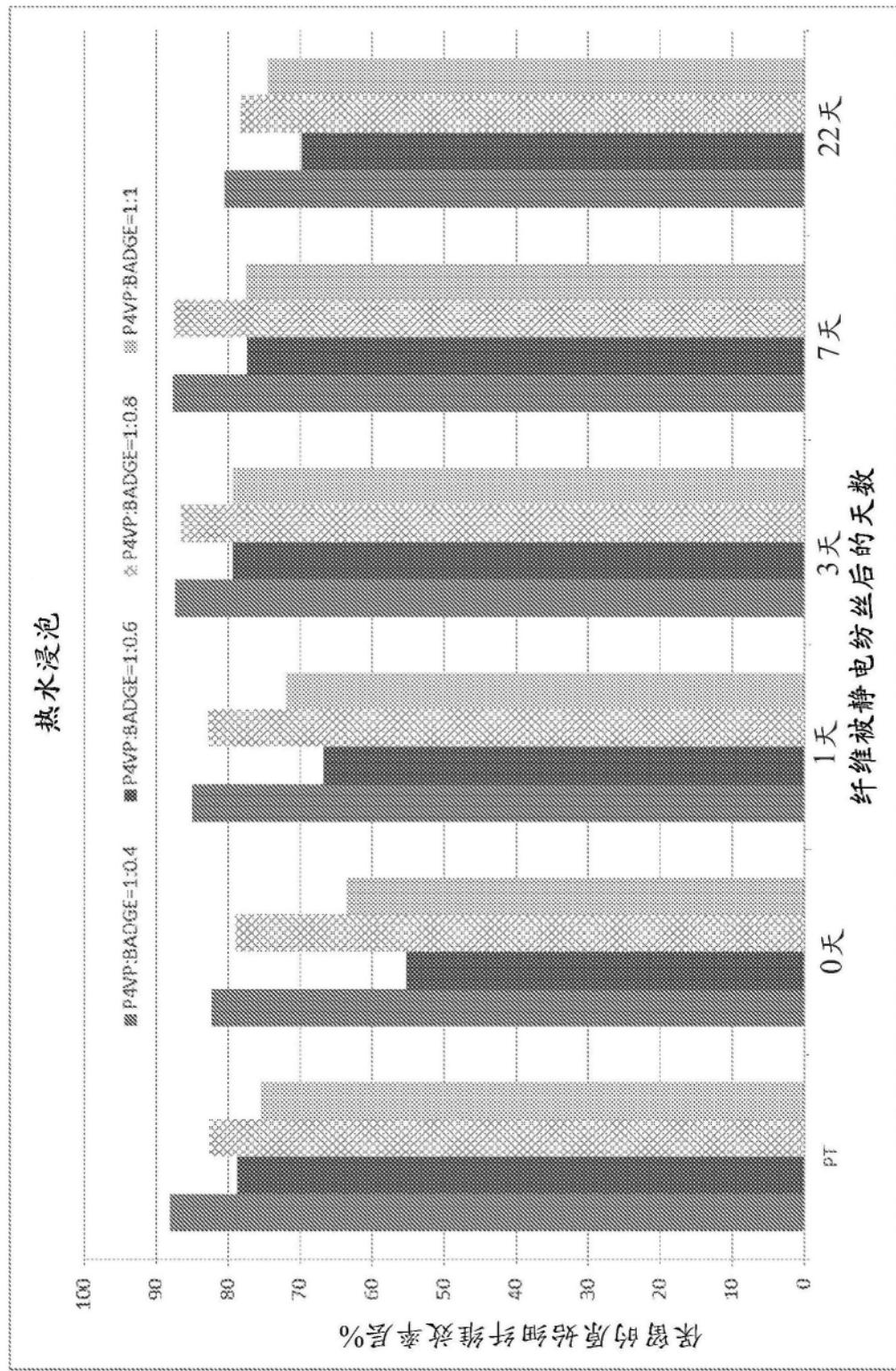


图2B

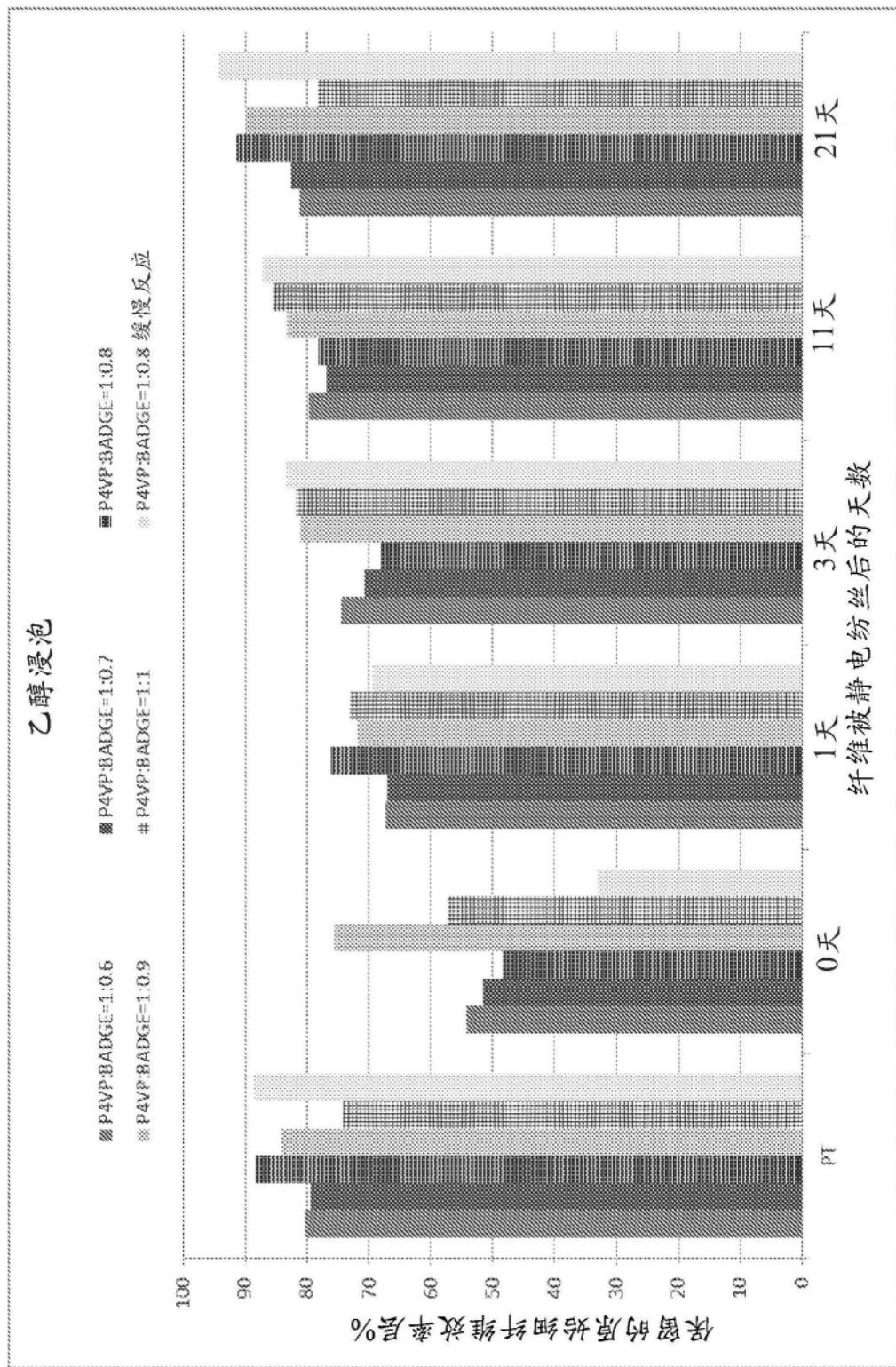


图3A

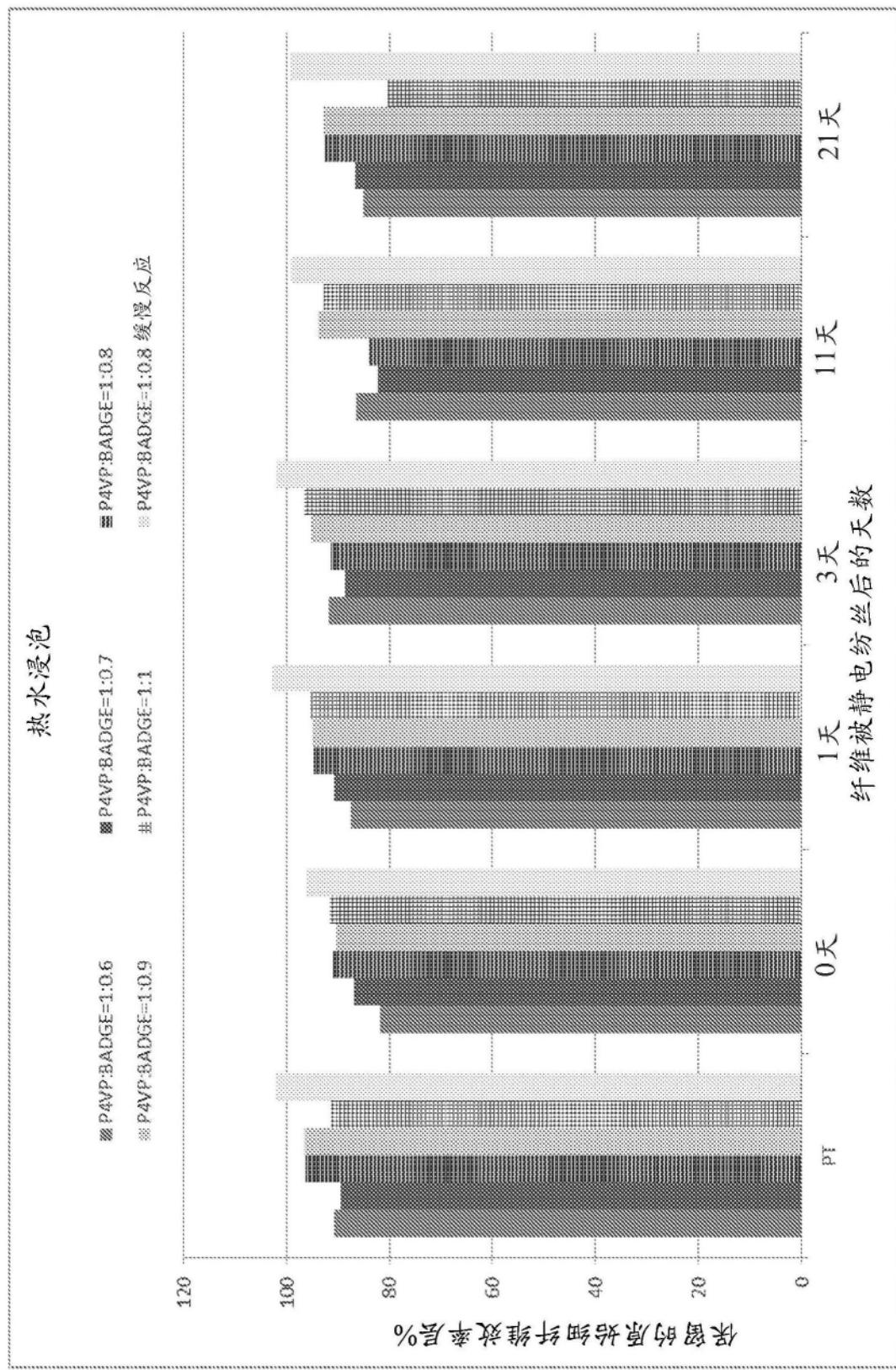


图3B

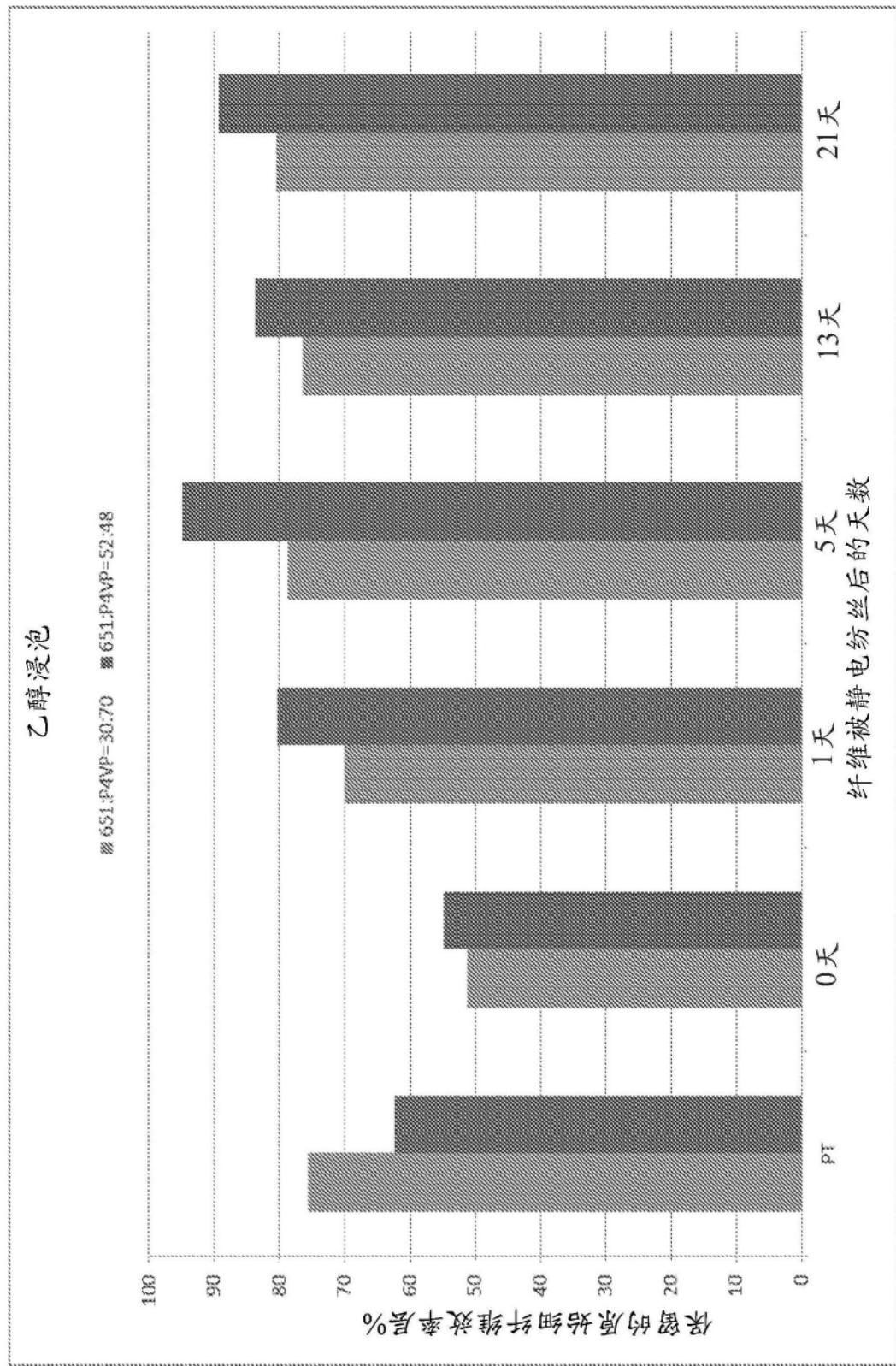


图4A

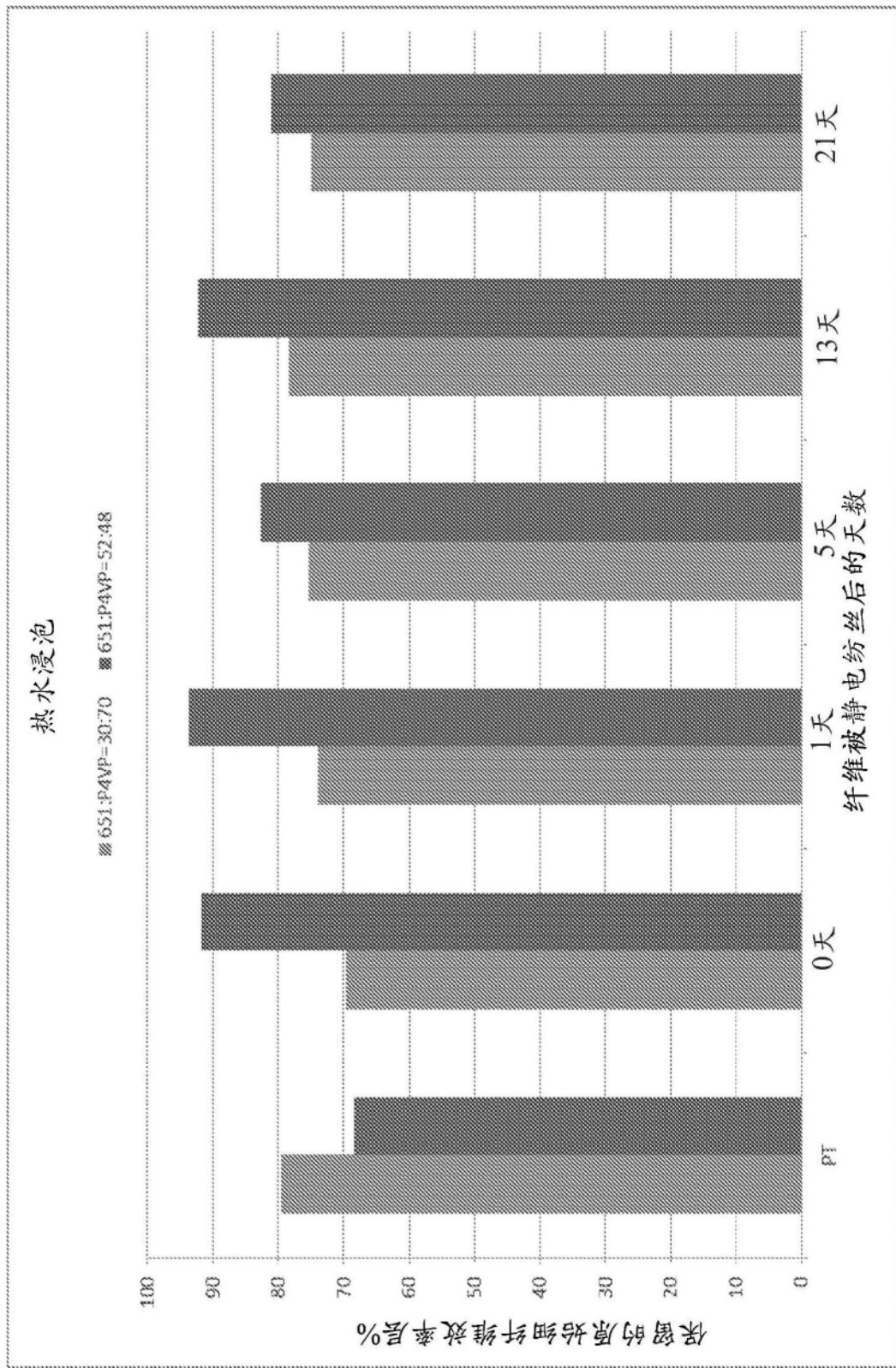


图4B

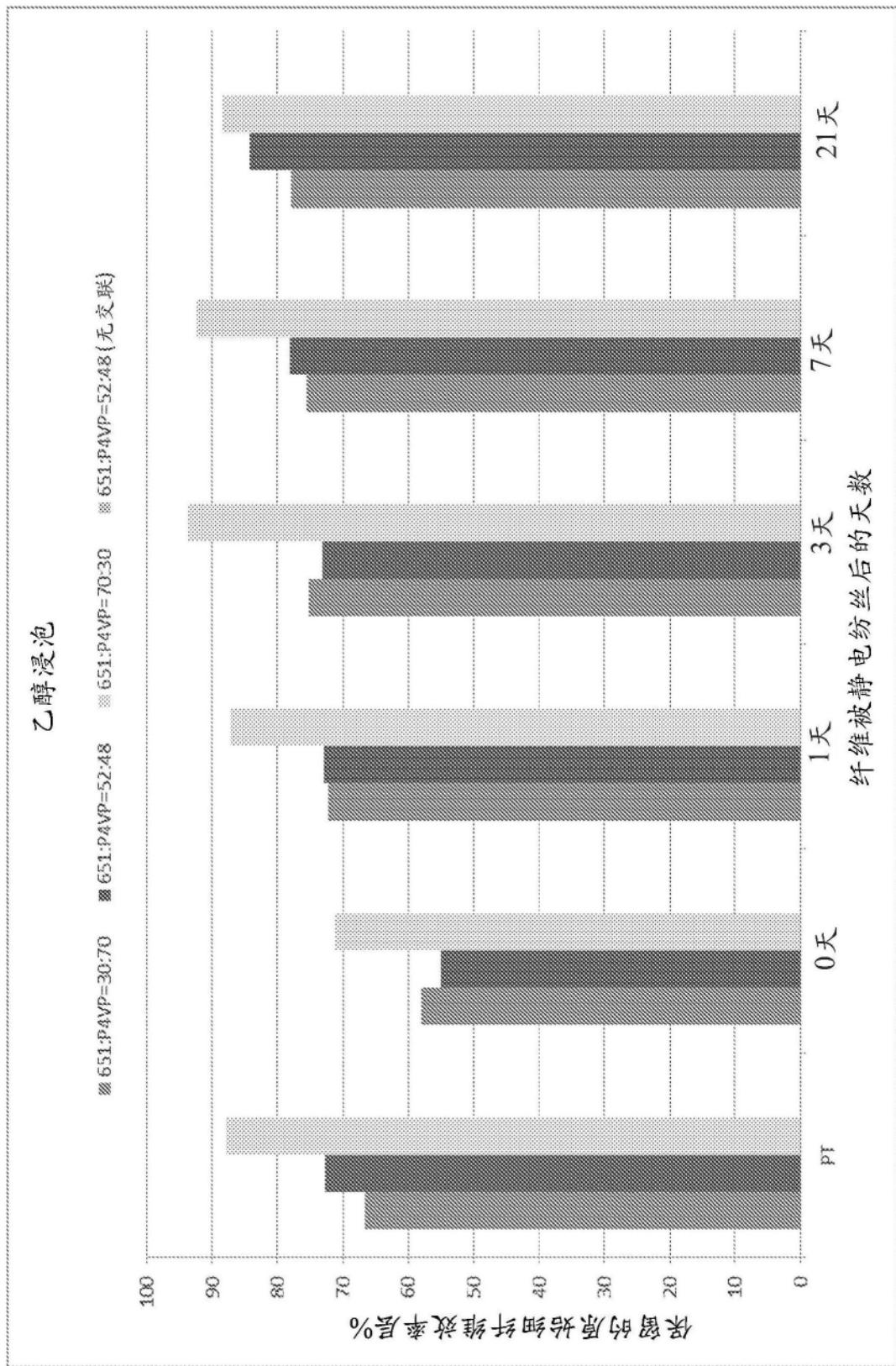


图5A

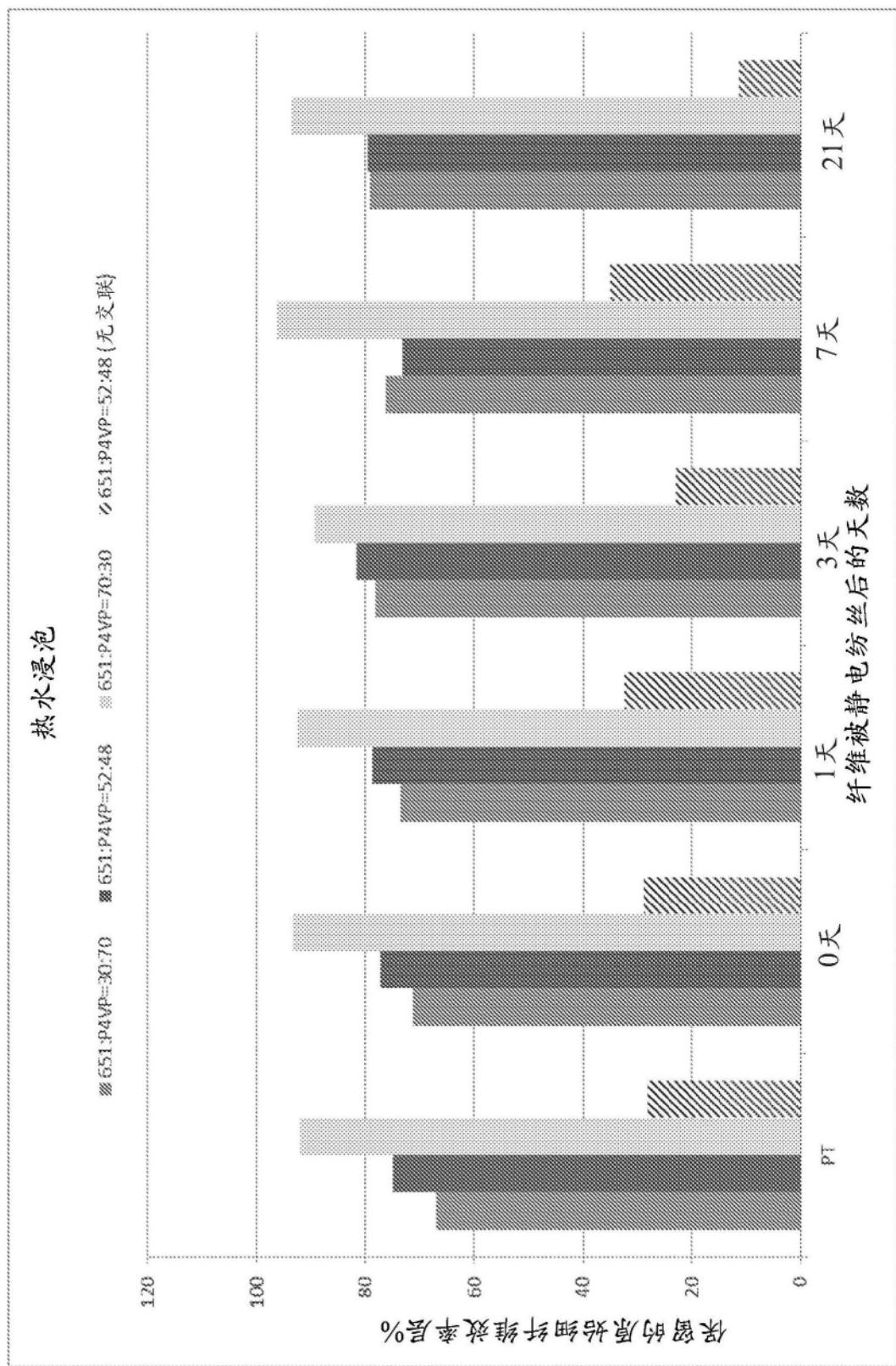


图5B

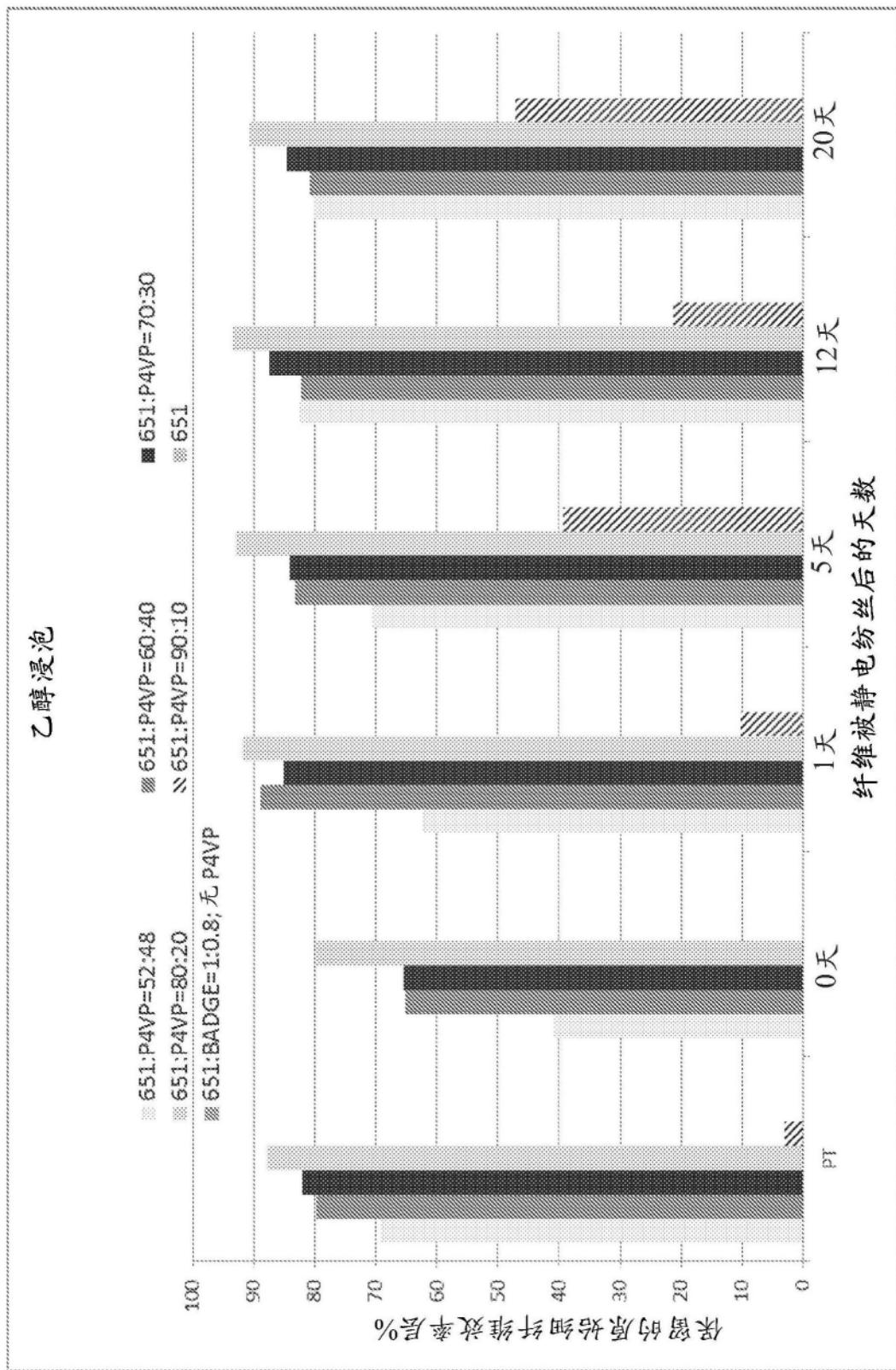


图6A

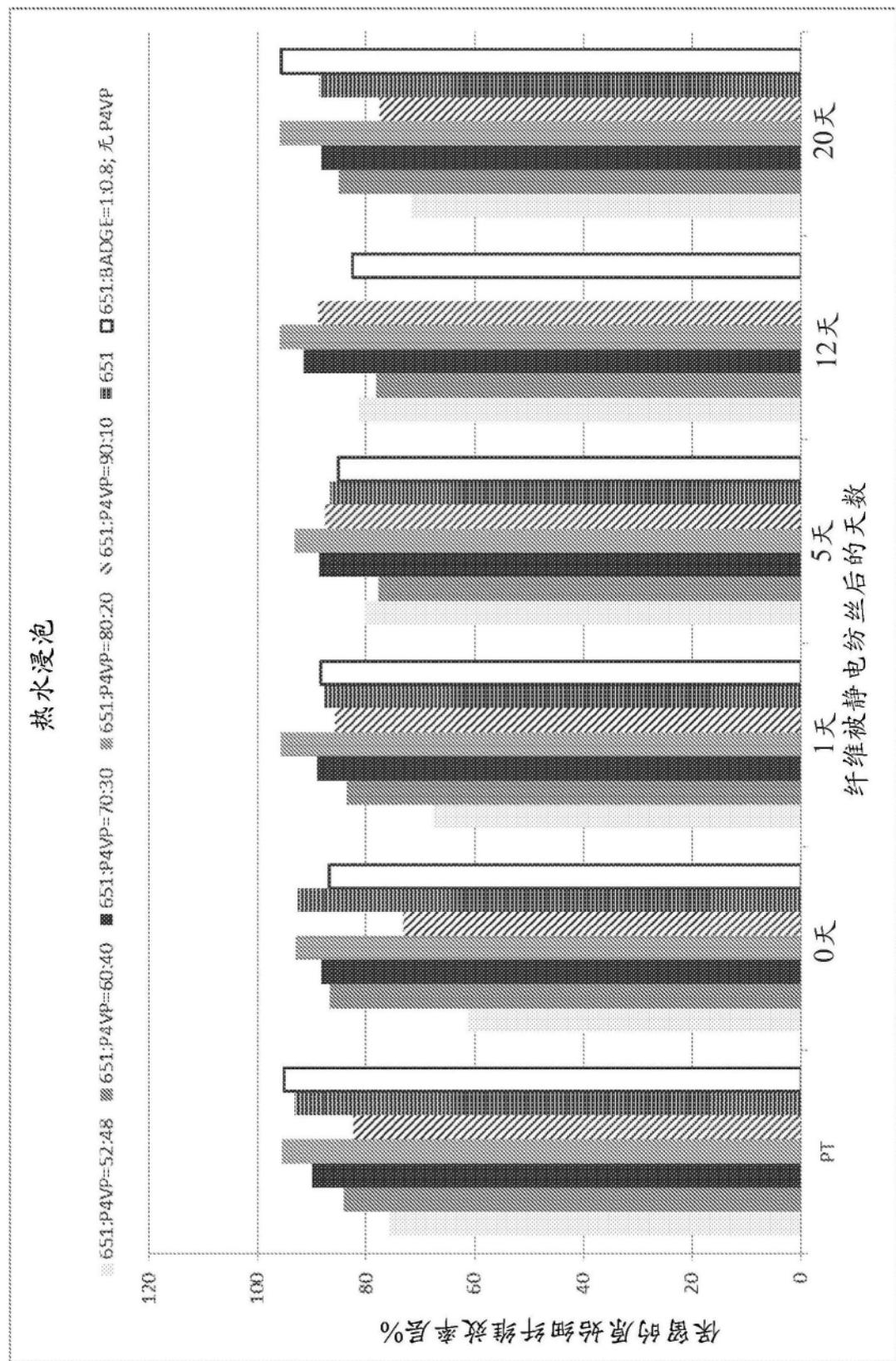


图6B

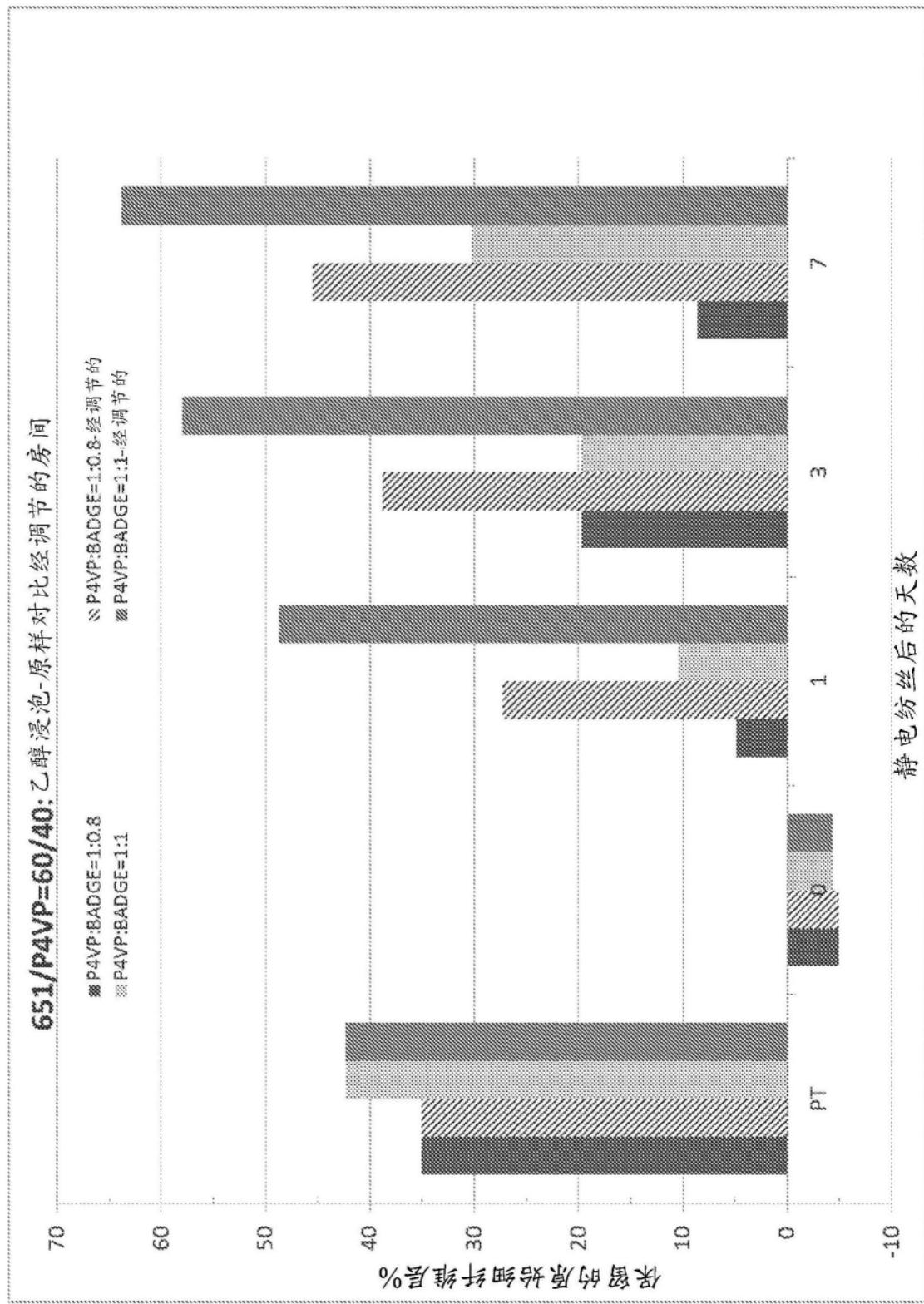


图7A

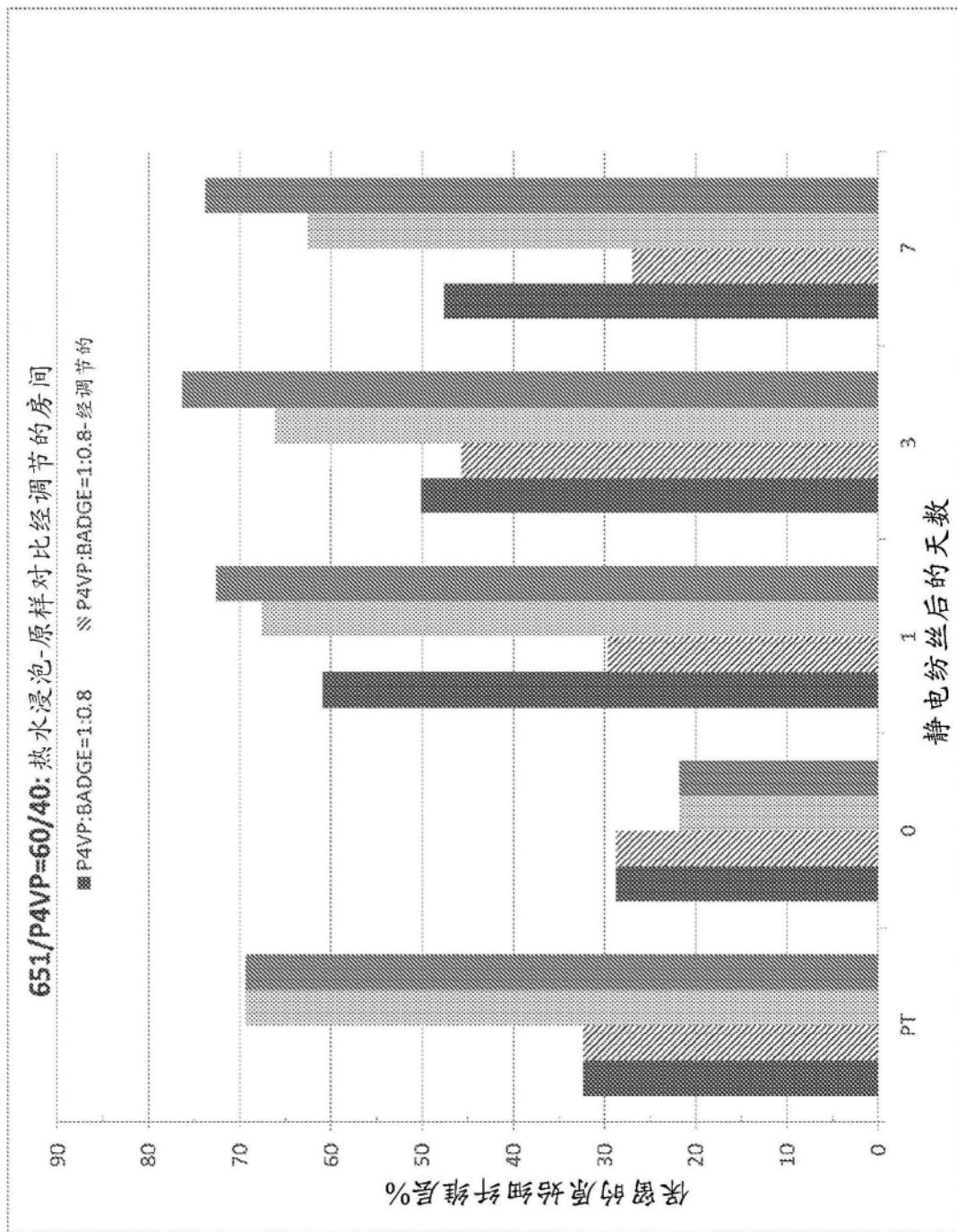


图7B