

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0620837-1 A2



(22) Data de Depósito: 15/12/2006  
(43) Data da Publicação: 29/11/2011  
(RPI 2134)

(51) Int.CI.:  
B32B 33/00  
B32B 27/16  
B32B 27/18  
B32B 37/06

(54) Título: MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE  
SUBSTRATOS FUNCIONALIZADOS

(30) Prioridade Unionista: 30/12/2005 US 60/755.244,  
30/12/2005 US 60/755.267

(73) Titular(es): 3M Innovative Properties Company

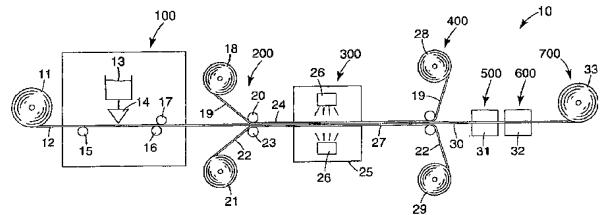
(72) Inventor(es): Clinton P. Waller Jr., Douglas E. Weiss

(74) Procurador(es): NELLIE ANNE DANIEL-SHORES

(86) Pedido Internacional: PCT US2006047992 de  
15/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/078880 de  
12/07/2007

(57) Resumo: MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE SUBSTRATOS  
FUNCIONALIZADOS. Substratos funcionalizados, métodos de  
fabricação de substratos funcionalizados e métodos para uso de  
substratos funcionalizados são apresentados.



"MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE SUBSTRATOS  
FUNCIONALIZADOS"

REFERÊNCIA REMISSIVA À PEDIDOS DE DEPÓSITO

CORRELATOS

5 Este Pedido de Patente reivindica o benefício de prioridade para o Pedido de Patente U.S. provisório, de número serial 60/755244, intitulado "MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE SUBSTRATOS FUNCIONALIZADOS", depositado em 30 de Dezembro de 2005, e o Pedido de Patente U.S. provisório, de número 10 serial 60/755267, intitulado "SUBSTRATOS FUNCIONALIZADOS", depositado em 30 de Dezembro de 2005.

CAMPO TÉCNICO

A presente descrição refere-se a substratos funcionalizados.

15 ANTECEDENTES

Existe uma necessidade na técnica por substratos poliméricos com uma funcionalidade aperfeiçoada. Além disso, existe uma necessidade na técnica por métodos de fabricação de substratos poliméricos com funcionalidade aperfeiçoada. 20

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a substratos funcionalizados e métodos de fabricação de substratos funcionalizados. Mais especificamente, os substratos funcionalizados incluem um substrato de base porosa que foi modificado para fornecer funcionalidade e/ou reatividade diferente, afinidade diferente (isto é, aumentada ou diminuída) para um ou mais compostos, ou uma combinação dos mesmos.

Métodos para fabricação de um substrato funcionalizado são fornecidos. Em algumas modalidades, o método compreende as etapas de fornecimento de um substrato de base porosa, com superfícies intersticiais e externas; embebedamento 5 do substrato de base porosa com uma primeira solução, para formar uma substrato de base porosa embebido, com a primeira solução compreendendo ao menos um monômero de enxertia tendo (a) um grupo polimerizável de radicais livres e (b) um grupo funcional adicional, compreendendo um grupo etilénicamente 10 insaturado, um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo iônico, um grupo óxido de alquíleno, ou uma combinação dos mesmos; e exposição do substrato de base porosa embebido a uma quantidade controlada de radiação por feixe de elétrons, de modo a formar um primeiro substrato funcionalizado, compreendendo espécies enxertadas ligadas às superfícies do substrato 15 de base porosa, sendo que pelo menos uma das espécies enxertadas compreende o grupo funcional adicional.

Em outras modalidades, o método compreende as etapas de fornecimento de um substrato de base porosa com superfícies intersticiais e externas; embebedamento do substrato de base porosa com uma primeira solução, para formar um substrato de base porosa embebido, com a primeira solução compreendendo, pelo menos, um monômero de enxertia com (a) um grupo polimerizável de radicais livres e (b) um grupo funcional adicional, compreendendo um grupo etilénicamente insaturado, 20 um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo iônico, um grupo óxido de alquíleno, ou uma combinação dos mesmos; posicionamento do substrato de base porosa embebido entre uma camada 25

de suporte removível e uma camada de revestimento removível para formar uma estrutura multicamada; exposição da estrutura multicamada a uma quantidade controlada de radiação por feixe de elétrons, de modo a formar um substrato funcionalizado, 5 posicionado entre a camada de suporte removível e a camada de revestimento removível, com o substrato funcionalizado, compreendendo espécies enxertadas ligadas às superfícies do substrato de base porosa, sendo que pelo menos uma das espécies enxertadas compreende um grupo funcional adicional e remoção da camada de suporte e das camadas de revestimento da 10 estrutura multicamada.

Essas e outras características e vantagens da presente invenção se tornarão evidentes após uma revisão das 15 seguintes descrições detalhadas das modalidades apresentadas e as reivindicações anexas.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A presente invenção é descrita em mais detalhes em relação às figuras anexas, sendo que:

A Figura 1 representa as etapas de um método exemplificador para fabricação de substratos funcionalizados da 20 presente invenção e

A Figura 2 representa as etapas do um método exemplificador para fabricação de substratos funcionalizados da presente invenção.

#### 25 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Embora a presente invenção seja aqui descrita em termos de modalidades específicas, será prontamente evidente aos versados na técnica que várias modificações, reorganiza-

ções e substituições podem ser feitas, sem se desviar do es-  
pírito da invenção. O escopo da presente invenção é, deste  
modo, limitado apenas pelas reivindicações aqui anexas.

Os substratos funcionalizados e métodos de fabri-  
5 cação de substratos funcionalizados são descritos. Vários  
grupos funcionais ou espécies são enxertados nas superfícies  
de um substrato de base porosa. Esses grupos funcionais ou  
espécies enxertados, freqüentemente, alteram as propriedades  
de superfície ou reatividade do substrato de base porosa.

10 I. Substratos Funcionalizados

Comparado ao substrato de base porosa antes da mo-  
dificação de superfície, o substrato funcionalizado tem, tí-  
picamente, uma funcionalidade e/ou reatividade diferente,  
uma afinidade diferente (isto é, aumentada ou diminuída) pa-  
ra um ou mais compostos, ou uma combinação dos mesmos. Com-  
ponentes do substrato funcionalizado e propriedades físicas  
do substrato funcionalizado são descritos.

A. Componentes do Substrato Funcionalizado

O substrato funcionalizado compreende um certo nú-  
20 mero de componentes, incluindo, mas não se limitando a, (a)  
um substrato de base porosa com superfícies intersticiais e  
externas e (b) espécies enxertadas estendendo-se a partir  
das superfícies do substrato de base porosa. Os componentes  
exemplares para formação de substratos funcionalizados da  
25 presente invenção são fornecidos abaixo.

1. Substrato de Base Porosa

O substrato funcionalizado compreende um substrato  
de base porosa. Os substratos de base porosa adequados in-

cluem, mas não se limitam a, membranas porosas, mantas não-tecidas porosas, e fibras porosas. O substrato de base porosa pode ser formado a partir de qualquer material polimérico adequado. Os materiais poliméricos adequados incluem, mas 5 não se limitam a, poliolefinas, poli(isoprenos), poli(butadienos), polímeros fluorados, polímeros clorados, poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliéteres, poli(sulfonas de éter), poli(sulfonas), óxidos de polifenileno, poli(acetatos de vinila), copolímeros de acetato de vinila, 10 poli(fosfazenos), poli(ésteres vinílicos), poli(éteres vinílicos), poli(álcoois vinílicos), e poli(carbonatos). As poliolefinas adequadas incluem, mas não se limitam a, poli(etileno), poli(propileno), poli(1-buteno), copolímeros de etileno e propileno, copolímeros de alfa-olefina (como copolímeros de 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, e 1-deceno), poli(etileno-co-1-buteno) e poli(etileno-co-1-buteno-co-1-hexeno). Os polímeros fluorados adequados incluem, mas não se limitam a, poli(floreto de vinil), poli(fluoreto de vinilideno), copolímeros de fluoreto de vinilideno (como poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) e copolímeros 15 de clorotrifluoroetileno (como poli(etileno-co-clorotrifluoroetileno). As poliamidas adequadas incluem, mas não se limitam a, poli(imino(1-oxohexametileno)), poli(iminoadipoiliminohexametileno), poli(iminoadipoliminodecametileno) e policaprolactama. As poliimidas adequadas incluem, mas não se limitam a, poli(piromelitimida). Poli(sulfonas de éter) adequadas incluem, mas não se limitam a, poli(sulfonas de éter difenílico) 20

25

e poli(óxido de sulfona de difenilsulfona-co-difenileno). Copolímeros adequados de acetato de vinila incluem, mas não se limitam a, poli(etileno-co-acetato de vinila) e copolímeros em que pelo menos alguns dos grupos acetato foram hidrolisados para obter-se vários poli(álcoois vinílicos).  
5

Em uma modalidade exemplificadora, o substrato de base porosa compreende um substrato de base microporoso, com uma média de tamanho de poro que é, tipicamente, menor que cerca de 1,0 microns. Os Substratos de base microporosos incluem, mas não se limitam a, membranas microporosas, mantas não tecidas microporosas, e fibras microporosas. O substrato de base microporoso freqüentemente é hidrofóbico e compreende um ou mais dos materiais poliméricos acima mencionados.  
10

Em algumas modalidades, o substrato de base porosa é uma membrana microporosa hidrofóbica, como uma membrana com separação de fases induzida termicamente (TIPS - "thermally-induced phase separation"). As membranas TIPS freqüentemente são preparadas a partir da formação de uma solução de um material termoplástico e de um segundo material acima do ponto de fusão do material termoplástico. O segundo material é um líquido acima do ponto de fusão do material termoplástico. Ao resfriar, o material termoplástico se cristaliza e se separa, em fase, do segundo material. O material termoplástico cristalizado freqüentemente é esticado. O segundo material é opcionalmente removido ou antes ou depois do estiramento. As membranas microporosas são apresentadas em detalhes nas patentes U.S. N° 4.539.256, 4.726.989, 4.867.881, 5.120.594, 5.260.360, 5.962.544 e 5.962.544, todas sendo atribuídas à 3M  
15  
20  
25

Company (St. Paul, MN, EUA). Algumas membranas TIPS exemplificadoras compreendem poli(fluoreto de vinilideno) (isto é, PVDF), poliolefinas como poli(etileno) ou poli(propileno), polímeros ou copolímeros contendo vinil, como copolímeros de álcool etileno vinílico e polímeros ou copolímeros contendo butadieno e polímeros ou copolímeros contendo acrilato. Para algumas aplicações, uma membrana TIPS compreendendo PVDF é particularmente desejável. As membranas TIPS compreendendo PVDF são descritos com mais detalhes na publicação de pedido de patente U.S. N° 2005/0058821, que é atribuída à 3M Company (St. Paul, MN, EUA).

Em outras modalidades, o substrato de base porosa é uma manta não tecida. Por exemplo, a manta não tecida pode ser preparada a partir de copolímeros de álcool etileno vinílico, conforme descrito na patente U.S. N° 5.962.544.

Tanto a membrana hidrofóbica como a hidrofóbica microporosa estão disponíveis comercialmente, por exemplo, junto à Millipore Corp. (Billerica, MA, EUA) sob a designação comercial "DURAPORE" e "MILLIPORE EXPRESS MEMBRANE"; ou junto à Pall Corp. (East Hills, NY, EUA) sob a designação comercial "NYLAFLO" e "SUPOR".

#### 2. Espécie Enxertada

O substrato funcionalizado tem espécies enxertadas ligadas às superfícies do substrato de base porosa. O enxerto de materiais na superfície do substrato de base porosa resulta, freqüentemente, em uma alteração das propriedades de superfície ou reatividade do substrato de base porosa. Os materiais que são enxertados da superfície do substrato de base

porosa são tipicamente monômeros (isto é, monômeros de enxerto). Os monômeros de enxerto, geralmente, têm tanto (a) um grupo polimerizável de radicais livres, como (b) pelo menos um grupo de função adicional. O grupo polimerizável de radicais livres é, tipicamente, um grupo etilénicamente insaturado, como um grupo (met)acrilina ou um grupo vinila. O grupo polimerizável de radicais livres tipicamente pode reagir com a superfície do substrato de base porosa quando exposto a um feixe de elétrons. Ou seja, a reação dos grupos polimerizáveis de radicais livres dos monômeros de enxerto com a superfície do substrato de base porosa, na presença do feixe de elétrons, resulta na formação de uma espécie enxertada ligada ao substrato de base porosa. Um ou mais monômeros de enxerto podem ser enxertados nas superfícies intersticiais e externas do substrato de base porosa para ajustar as propriedades de superfície até o substrato funcionalizado resultante.

Em adição a ter um grupo polimerizável de radicais livres, monômeros de enxerto adequados tipicamente têm um grupo funcional adicional selecionados de um segundo grupo etilénicamente insaturado, um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo isocianeto, um grupo iônico, um grupo óxido de alquíleno, ou uma combinação dos mesmos. O grupo funcional adicional pode fornecer um local de maior reatividade ou afinidade. Ou seja, em algumas modalidades, depois que o monômero de enxerto foi ligado ao substrato de base porosa através de uma reação envolvendo o grupo polimerizável de radicais livres, o grupo funcional adicional da espécie enxertada resultante pode ser reagido mais adiante. Por exemplo, o grupo

funcional adicional pode reagir para formar um grupo de ligação entre o substrato de base porosa e outros materiais, como outros monômeros ou compostos nucleofílicos com pelo menos um grupo nucleofílico. Em outros exemplos, o grupo funcional adicional pode conferir uma propriedade de superfície desejada ao substrato funcionalizado, como afinidade com um tipo específico de composto. Se a espécie enxertada contém um grupo iônico, o substrato funcionalizado irá, freqüentemente, ter uma afinidade com compostos com uma carga oposta. Ou seja, compostos com grupos negativamente carregados podem ser atraídos por um substrato funcionalizado com uma espécie enxertada com um grupo catiônico, e compostos com grupos positivamente carregados podem ser atraídos por um substrato funcionalizado tendo uma espécie enxertada com um grupo iônico. Além disso, a espécie enxertada pode conferir uma superfície hidrofílica ao substrato funcionalizado, que inclui um substrato de base porosa contendo uma superfície hidrofóbica antes da modificação de superfície com a espécie enxertada. Ou seja, a espécie enxertada contém um grupo óxido de alquíleno que pode conferir um caráter hidrofílico ao substrato funcionalizado resultante.

Alguns monômeros de enxerto têm (a) um grupo polymerizável de radicais livres que é um primeiro grupo etilénicamente insaturado e (b) um grupo funcional adicional que é um segundo grupo etilénicamente insaturado. Os monômeros de enxerto adequados, com dois grupos etilénicamente insaturados, incluem, mas não se limitam a, di(met)acrilatos de polialquíleno glicol. O termo di(met)acrilato de polialquíleno

glicol é usado de maneira intercambiável com o termo di(met)acrilato de óxido de polialquíleno. O termo "(met)acril", em (met)acrilato, é usado para abranger ambos grupos acrila como acrilatos e grupos (met)acril como (met)acrilatos. Os di(met)acrilatos de polialquíleno glicol exemplificadores incluem monômeros de di(met)acrilato polietíleno glicol e monômeros de di(met)acrilato de polipropileno glicol. Os monômeros do diacrilato de polietíleno glicol com uma média de peso molecular de cerca de 400 g/mol estão disponíveis comercialmente, por exemplo, sob a designação comercial "SR344" e monômeros de di(met)acrilato de polietíleno glicol com uma média de peso molecular de cerca de 400 g/mol estão disponíveis comercialmente sob a designação comercial "SR603" junta à Sartomer Co., Inc., Exton, PA, EUA.

Em uma modalidade exemplificadora, a espécie enxertada resulta de uma reação de menômeros de di(met)acrilato de polietíleno glicol com o substrato de base porosa, sob exposição a um feixe de elétrons. Esses monômeros de enxerto podem ser usados para transformar um substrato de base porosa hidrofóbico em um substrato funcionalizado hidrofílico, devendo à presença de um grupo óxido de polialquíleno. Em uma modalidade desejada, os monômeros de di(met)acrilato de polietíleno glicol compreendem um monômero de di(met)acrilato de polietíleno glicol (por exemplo, di(met)acrilato de polietíleno glicol com uma média de peso molecular de cerca de 400 g/mol) sozinho, ou em combinação com outros monômeros. O funcionalizado resultante pode ter um certo número de propriedades desejadas, como molhabilidade instantânea, seguido de uma

exposição a 1N NaOH por 20 horas, conforme descrito com mais detalhes, a seguir.

Algumas monômeros de enxerto têm (a) um grupo polimerizável de radicais livres, que é um primeiro grupo etilicamente insaturado e (b) um grupo funcional adicional, que é um grupo epóxi. Os monômeros de enxerto adequados dentro dessa classe incluem, mas não se limitam a, (met)acrilatos de glicidila. Essa classe de monômeros de enxerto pode fornecer um substrato funcionalizado com pelo menos um grupo epóxi disponível para uma reatividade mais adiante. O grupo epóxi pode reagir com outros reagentes, como outro monômero ou com um composto nucleofílico para conferir uma propriedade de superfície desejada ao substrato de base porosa (por exemplo, afinidade com um composto específico ou com um grupo funcional com reatividade diferente). A reação do grupo epóxi com um composto nucleofílico, por exemplo, resulta na abertura do anel de epóxi e a formação de um grupo de ligação que trabalha para ligar o composto nucleofílico ao substrato de base porosa. O composto nucleofílico tipicamente contém pelo menos um grupo nucleofílico. Os grupos nucleofílicos adequados para reação com grupos epóxi incluem, mas não se limitam a, grupos amino primários, grupos amino secundários, e grupos carbóxi. O composto nucleofílico pode conter grupos nucleofílicos adicionais que podem reticular múltiplos grupos epóxi, ou podem conter outros grupos opcionais que podem conferir um caráter hidrofílico ao substrato funcionalizado. O grupo de ligação formado pela abertura do anel do grupo epóxi contém freqüentemente o grupo -

$\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{NH}-$  quando o epóxi entra em reação com um grupo amino primário ou  $-\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{O}(\text{CO})-$  quando o epóxi entra em reação com uma grupo carbóxi.

Em algumas modalidades, os grupos epóxi podem reagir com uma amina multifuncional como uma diamina tendo dois grupos amino primários, ou uma triamina tendo três grupos amino primários. Um dos grupos amino pode passar por uma reação de abertura de anel com o grupo epóxi, e resultar na formação de um grupo de ligação que confina o grupo  $-\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{NH}-$  entre o composto nucleofílico e os substratos de base porosa. O segundo grupo amino, ou o segundo e terceiro grupos amino podem importar um caráter hidrofílico ao substrato funcionalizado, ou podem reticular duas ou mais espécies enxertadas, reagindo com um ou mais grupos epóxi adicionais. Em alguns exemplos, a amina multifuncional é uma diamina de polialquíleno glicol ou uma triamina de polialquíleno glicol, e a reação com um grupo epóxi resulta na ligação de uma espécie enxertada com um grupo polialquíleno glicol (isto é, um grupo óxido de polialquíleno). O grupo polialquíleno glicol, bem como qualquer grupo amino primário terminal, tende a conferir um caráter hidrofílico ao substrato funcionalizado.

Outros monômeros de enxerto têm (a) um grupo polimerizável de radicais livres que é um grupo etilénicamente insaturado e (b) um grupo funcional adicional que é um grupo azolactona. Os monômeros de enxerto adequados incluem, mas não se limitam a, azolactona de vinil, como 2-vinil-4,4-dimetilazalactona. Essa classe de monômeros de enxerto pode

fornecer um substrato funcionalizado com pelo menos um grupo azolactona disponível para uma reatividade mais adiante. O grupo azolactona pode reagir com outros reagentes, como outro monômero ou com um composto nucleofílico para conferir uma 5 propriedade de superfície desejada ao substrato de base porosa (por exemplo, afinidade com um composto ou grupo funcional específico com reatividade diferente). A reação do grupo azolactona com um composto nucleofílico, por exemplo, resulta na abertura do anel de azolactona e a formação de um grupo de 10 ligação que trabalha para ligar o composto nucleofílico ao substrato de base porosa. O composto nucleofílico tipicamente contém pelo menos um grupo nucleofílico. Os grupos nucleofílicos adequados para entrar em reação com um grupo azolactona incluem, mas não se limitam a, grupos amino primários, grupos 15 amino secundários e grupos hidróxi. O composto nucleofílico pode conter grupos nucleofílicos adicionais, que podem reticular múltiplos grupos azolactona ou podem conter outros grupos opcionais que podem conferir um caráter hidrofílico ao substrato funcionalizado. O grupo de ligação formado pela abertura do anel do grupo azolactona contém, freqüentemente, o 20 grupo -(CO)NHCR<sub>2</sub>(CO)- onde R é uma alquila, como uma metila e (CO) denota uma carbonila.

Em algumas modalidades, os grupos azolactona podem reagir com uma amina multifuncional, como uma diamina com 25 dois grupos amino primários ou uma triamina com três grupos amino primários. Um dos grupos amino pode passar por uma reação de abertura de anel com o grupo azolactona e resultar na formação de uma ligação contendo o grupo -(CO)NHCR<sub>2</sub>(CO)- entre

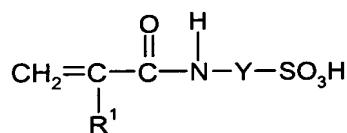
o composto nucleofílico e o substrato de base porosa. O segundo grupo amino ou segundo e terceiro grupos amino podem importar um caráter hidrofílico ao substrato funcionalizado, ou podem reticular múltiplas espécies enxertadas. Em alguns 5 exemplos, a amina multifuncional é uma diamina de polialquíleno glicol ou uma triamina de polialquíleno glicol, e a reação com um grupo azolactona resulta na ligação de uma espécie enxertada com um grupo polialquíleno glicol (isto é, um grupo óxido de polialquíleno). O grupo polialquíleno glicol, bem 10 como qualquer grupo amino primário terminal, tende a conferir um caráter hidrofílico ao substrato funcionalizado.

Ainda outros monômeros de enxerto têm (a) um grupo polimerizável de radicais livres que é um grupo etilénicamente insaturado e (b) um grupo funcional adicional que é um 15 grupo isocianeto. Os monômeros de enxerto adequados incluem, mas não se limitam a um (met)acrilato de isocianetoalquila, como (met)acrilato de 2-isocianetoetil e acrilato de 2-isocianetoetil. Essa classe de monômeros de enxerto pode fornecer um substrato funcionalizado com pelo menos um grupo isocianeto disponível para reatividade. O grupo isocianeto pode 20 reagir com outros reagentes, como outro monômero ou com um composto nucleofílico, para conferir uma propriedade de superfície desejada ao substrato funcionalizado (por exemplo, afinidade com um composto ou grupo funcional específico com 25 reatividade diferente). A reação de um grupo isocianeto com um composto nucleofílico pode resultar na formação de uma ligação de uréia, se o grupo nucleofílico é um grupo amino primário ou secundário, ou na formação de uma ligação de ureta-

no, se o grupo nucleofílico é um grupo hidróxi. O composto nucleofílico pode conter grupos nucleofílicos adicionais, que podem reticular múltiplos grupos isocianetos ou podem conter outros grupos opcionais que podem conferir um caráter hidrofílico ao substrato funcionalizado. O grupo de ligação formado pela reação de um composto nucleofílico com um grupo isocianeto contém freqüentemente o grupo  $-\text{NH}(\text{CO})\text{NH}-$  quando o grupo nucleofílico é um grupo amino primário, ou  $-\text{NH}(\text{CO})\text{O}-$  quando o grupo nucleofílico é um hidróxi.

Ainda outros monômeros de enxerto tem (a) um grupo polimerizável de radicais livres que é um grupo etilenicamente insaturado e (b) um grupo funcional adicional que é um grupo iônico. O grupo iônico pode ter uma carga positiva, uma carga negativa, ou uma combinação das mesmas. Com alguns monômeros iônicos adequados, o grupo iônico pode ser neutro ou carregado, dependendo das condições de pH. Essa classe de monômeros é tipicamente usada para conferir uma afinidade de superfície desejada para um ou mais compostos de cargas opostas ou para diminuir a afinidade para um ou mais compostos carregados de maneira similar.

Alguns monômeros iônicos de enxerto exemplificadores com uma carga negativa incluem (met)acrilamidas de ácido sulfônico de Fórmula II ou seus sais.

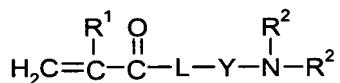


Na Fórmula I, R<sup>1</sup> é um hidrogênio ou metil; e Y é um alquíleno linear ou ramificado (por exemplo, alquílenos tendo de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, ou de 1 a 4 átomos de carbono). Os monômeros iônicos exemplificadores, de acordo com a Fórmula I, incluem, mas não se limitam a, ácido N-acrilamido (met)anossulfônico, ácido 2-acrilamido etanossulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico, e ácido 2-(met)acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico. Os sais desses monômeros ácidos também podem ser usados. Os contraíons para esse sais podem ser, por exemplo, íons amônio, íon de potássio, íons de litio, ou íons de sódio.

Outros monômeros iônicos de enxerto adequados com uma carga negativa incluem ácidos sulfônicos, como ácido 15 vinilsulfônico e ácido 4-estirenossulfônico; ácidos (met)acrilamidofosfônicos, como ácidos (met)acrilamidoalquilfosfônicos (por exemplo, ácido 2-acrilamidoetilfosfônico e ácido 3-(met)acrilamidopropilfosfônico); ácido acrílico e ácido 20 (met)acrílico; e (met)acrilatos de carbóxi alquila como 2-carboxietilacrilato, 2-carboxietil(met)acrilato, 3-carboxipropilacrilato, e 3-carboxipropilmetacrilato. Ainda outros monômeros ácidos adequados incluem ácidos 25 (met)acriloilamino, como aqueles descritos na patente U.S. nº 4.157.418 (Heilmann). Os ácidos (met)acriloilamino exemplificadores incluem, mas não se limitam a, N-acriloilglicina, ácido N-acriloilaspártico, N-acriloil-β-alanina, e ácido 2-acrilamidoglicólico. Os sais de quais-

quer um desses monômeros ácidos também podem ser usados.

Alguns monôeros iônicos de enxerto exemplificados que são capazes de fornecer uma carga positiva são (met)acrilatos de amino ou (met)acrilamidas de amino de Fórmula II ou seus sais de amônio quaternário. Os contraíons dos sais de amônio quaternário são, freqüentemente, haletos, sulfatos, fosfatos, nitratos, e similares.



II

25 Em algumas modalidades da Fórmula II, ambos grupos  $R^2$  são hidrogênios. Em outras modalidades, um grupo  $R^2$  é um

hidrogênio e o outro é uma alquila tendo de 1 a 10, de 1 a 6, ou de 1 a 4 átomos de carbono. Em ainda outras modalidades, pelo menos um dos grupos  $R^2$  é um hidróxi alquila ou um aminoalquila que tem de 1 a 10, de 1 a 6, ou de 1 a 4 átomos de carbono, com o grupo hidróxi ou o amino estando posicionados em qualquer um dos átomos de carbono do grupo alquila. Em ainda outras modalidades, os grupos  $R^2$  se combinam com o átomo de nitrogênio aos quais eles estão ligados para formar um grupo heterocíclico. O grupo heterocíclico inclui pelo menos um átomo de nitrogênio e pode conter outros heteroátomos, como oxigênio ou enxofre. Grupos heterocíclicos exemplificadores incluem, mas não se limitam a, imidazolil. O grupo heterocíclico pode ser fundido a um anel adicional, como um benzeno, cicloexeno, ou cicloexano. Os grupos heterocíclicos exemplificadores fundidos a um anel adicional incluem, mas não se limitam a, benzoimidazolil.

Os (met)acrilatos de amino exemplificadores (isto é, L na Fórmula II é um óxi) incluem (met)acrilatos de N,N-dialquil amino alquila, como (met)acrilato de N,N-dimetil amino etila, acrilato de N,N-dimetil amino etila, metacrilato de N,N-dietil amino etila, acrilato de N,N-dietil amino etila, metacrilato de N,N-dimetil amino propila, acrilato de N,N-dimetil amino propila, metacrilato de N-ter-butil amino propila, acrilato de N-ter-butil amino propila e similares.

As (met)acrilamidas de amino exemplificadores (isto é, L na fórmula II é um  $-NH-$ ) incluem, por exemplo, metacrilamida de N-(3-amino propila), acrilamida de N-(3-

amino propila), metacrilamida de N-[3-(dimetilamino)propil], metacrilamida de N-(3-imidazolilapropil), acrilamida de N-(3-imidazolilapropil), metacrilamida de N-(2-imidazolilaetil), metacrilamida de N-5 (1,1-dimetil-3-imidazoílapropil), acrilamida de N-(1,1-dimetil-3-imidazoílapropil), acrilamida de N-(3-benzoimidazolilapropil) e metacrilamida de N-(3-benzoimidazolilapropil).

Os sais quaternários exemplificadores dos monômeros iônicos da Fórmula II incluem, mas não se limitam a, sais de (met)acrilamido alquil trimetil amônio (por exemplo, cloreto de 3-(met)acrilamido propil trimetil amônio e cloreto de 3-acrilamidopropil trimetil amônio) e sais de (met)acril oxi alquil trimetil amônio (por exemplo, cloreto de 2-acrilóxi etil trimetil amônio, cloreto de 2-metacrilóxi etil trimetil amônio, cloreto de 3-metacrilóxi-2-hidróxi propil trimetil amônio, cloreto de 3-acrilóxi-2-hidróxi propil trimetil amônio e 2-acrilóxi etil trimetil amônio sulfato de metila).

Outros monômeros de enxerto que podem fornecer grupos positivamente carregados a uma resina de troca iônica incluem adutos de dialquil aminoalquilamina de alquenilazolactonas (por exemplo, 2-(dietilamino)etilamina, cloreto de (2-aminoetil)trimetil amônio, e adutos de 3-(dimetilamino)propilamina de vinildimetilazolactona) e monômeros de dialilamina (por exemplo, cloreto de dialil amônio e cloreto de dialil dimetil amônio).

Conforme descrito em maiores detalhes abaixo,

substratos funcionalizados da presente invenção podem ser preparados usando-se um dos monômeros de enxerto acima descritos, ou uma mistura de dois ou mais dos monômeros de enxerto acima descritos para alterar as propriedades de superfície de um substrato de base porosa. Quando dois ou mais dos monômeros de enxerto acima descritos são usados para alterar as propriedades de superfície de um substrato de base porosa, os monômeros podem ser enxertados no substrato de base porosa em uma única etapa de reação (isto é, os dois ou mais monômeros de enxerto estão todos presentes sob exposição a um feixe de elétrons) ou em etapas de reação seqüencial (isto é, um primeiro monômero de enxerto está presente sob uma primeira exposição a um feixe de elétrons e um segundo monômero de enxerto está presente sob uma segunda exposição a um feixe de elétrons).

3. Reagentes Ligado a Grupos Funcionais na Espécie Enxertada

Conforme discutido acima, um grupo funcional, junto com a espécie enxertada estendendo-se a partir do substrato de base porosa, pode entrar em reação com um ou mais outros reagentes. Ou seja, um grupo funcional como um grupo etilenicamente insaturado, um grupo epóxi, um grupo azolactona, ou um grupo isocianato pode reagir com um monômero ou composto nucleofílico para modificar ainda mais a superfície do substrato funcionalizado. Qualquer monômero que pode reagir com a espécie enxertada pode ser usado. O composto nucleofílico, por exemplo, pode ter grupos que alteram o caráter hidrofílico ou hidrofóbico do substrato

funcionalizado, que fornece outros grupos funcionais desejáveis, ou que alteram o caráter iônico do substrato funcionalizado.

Em algumas modalidades, a espécie enxertada pode conferir um caráter hidrofílico ao substrato funcionalizado que contém um substrato de base porosa que tem um caráter hidrofóbico antes da modificação de superfície. O caráter hidrofílico do substrato funcionalizado pode resultar da reação do substrato de base porosa com o monômero de enxerto sob exposição a um feixe de elétrons, ou pode resultar da reação da espécie enxertada com outros reagentes. A espécie enxertada contém, freqüentemente, um grupo hidrofílico. Grupos adequados capazes de conferir um caráter hidrofílico incluem, por exemplo, grupos de óxido de polialquíleno, grupos de (met)acrilol, grupos iônicos, e grupos nucleofílicos como hidróxi, grupos amino e grupos carbóxi.

B. Propriedade e Características Estruturais do Substrato Funcionalizado

Os substratos funcionalizados da presente invenção têm uma variedade de propriedades de superfície e características estruturais, dependendo de um certo número de fatores incluindo, mas não se limitando a, o substrato de base porosa, o método para formação do substrato de base porosa, a espécie enxertada nas superfícies intersticiais e externas do substrato de base porosa, qualquer tratamento de pós-enxerto (por exemplo, uma etapa de aquecimento) administrada ao substrato funcionalizado, e quaisquer reações de pós-enxerto (por exemplo, reações do grupo funcional adicional da espécie en-

xertada com um composto, como um composto nucleofílico ou um composto com um grupo iônico). Um certo número de propriedades e características do substrato funcionalizado são descritas a seguir.

5                   1. Aumento do Tamanho do Poro

Em algumas modalidades da presente invenção, o substrato funcionalizado tem uma média de tamanho de poro final maior que uma média de tamanho de poro inicial do substrato de base porosa, antes da etapa de modificação da 10 superfície (por exemplo, antes da fixação da espécie enxertada ou da reação de um grupo funcional na espécie enxertada com outro composto, como um monômero ou um composto nucleofílico). Em uma modalidade exemplificadora, demonstrando aumento do tamanho do poro, o substrato funcionalizado 15 comprehende (i) um substrato de base porosa (por exemplo, um substrato de base microporoso como uma membrana microporosa) tendo superfícies intersticiais e externas, sendo que o substrato de base porosa tem um tamanho médio de poro inicial anterior a uma etapa de enxerto e (ii) uma espécie enxertada estendendo-se a partir das superfícies intersticiais e externas, sendo que o substrato funcionalizado tem um tamanho médio de poro final, e o tamanho médio de poro final do substrato funcionalizado é maior que o tamanho médio de poro inicial do substrato de base porosa. Nesta modalidade, o substrato funcionalizado comprehende desejavelmente 20 25 um substrato de base porosa que é uma membrana microporosa.

O aumento no tamanho do poro permite que os substratos funcionalizados tenham utilidade diferente, em compa-

ração ao substrato de base porosa antes da adição da espécie enxertada. Por exemplo, a taxa de corrente ou fluxo através do substrato funcionalizado pode ser maior, o que permite boa permeabilidade do substrato funcionalizado enquanto mantém 5 pressões operacionais relativamente baixas, quando o substrato funcionalizado é usado em aplicações de filtração. Além disso, o tamanho de poro aumentado do substrato funcionalizado, em comparação ao substrato de base porosa, permite a aplicação de um revestimento adicional nas superfícies inters-10 ticiais e externa do substrato funcionalizado, enquanto mantém poros abertos através de todo o substrato funcionalizado. Tais revestimentos adicionais podem ser usados para adicionar mais funcionalidade aos substratos funcionalizados.

Em uma modalidade desejável, o substrato funcionalizado com tamanho de poro aumentado compreende uma membrana microporosa TIPS, como uma membrana TIPS formada a partir de um material polimérico, como PVDF. Anterior à presente invenção, membranas TIPS conhecidas formadas por processos de formação de membranas TIPS conhecidos resultavam em membranas com um tamanho médio de poro inferior a cerca de 1,0 microns. Usando-se métodos da técnica anterior, pode ser difícil preparar uma membrana TIPS com um tamanho médio de poro relativamente uniforme de 1,0 microns ou mais. A presente invenção, no entanto, permite que membranas formadas por meio de processo TIPS tenham um tamanho médio de poro maior que 1,0 microns, e, em algumas modalidades, até cerca de 1,2 microns ou mais.

O tamanho médio de poro inicial para uma membrana

microporosa formada por meio de um processo TIPS situa-se, freqüentemente, na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 0,9 microns. O tamanho médio de poro inicial dessas membranas microporosas pode ser aumentado na presente invenção até um 5 tamanho médio de poro final na faixa de cerca de 0,7 a cerca de 1,2 microns. Em outras palavras, o tamanho médio de poro inicial pode ser aumentado tanto quanto cerca de 0,1 microns ( $\mu\text{m}$ ) (cerca de 0,2 microns, cerca de 0,3 microns, cerca de 0,4 microns, cerca de 0,5 microns, ou mesmo cerca 10 de 0,6 microns). O tamanho médio de poro inicial pode ser aumentado tanto quanto cerca de 17%. Por exemplo, o tamanho médio de poro inicial pode ser aumentado tanto quanto cerca de 20%, cerca de 30%, cerca de 40%, cerca de 50%, cerca de 60%, ou cerca de 70%.

15

#### 2. Aumento na Taxa de Fluxo de Água

Os substratos funcionalizados da presente invenção, desejavelmente, têm uma taxa de fluxo de água que é maior que zero. Tipicamente, a taxa de fluxo de água do substrato funcionalizado é maior que a taxa de fluxo de água inicial da base do substrato de base porosa anterior à 20 etapa de enxerto. Em algumas modalidades, a taxa de fluxo de água do substrato funcionalizado é muito maior, por exemplo, tanto quanto 2 vezes maior que a taxa de fluxo de água inicial do substrato de base porosa anterior à etapa 25 de enxerto.

Um método para se medir a taxa de fluxo de água de um dado substrato funcionalizado ou substrato de base porosa é medir a período de tempo necessário para que uma quantidade

de água flua através do substrato funcionalizado ou substrato de base porosa, a uma pressão e temperatura constantes. Uma diminuição na quantidade de tempo necessário para que uma quantidade de água a uma temperatura e pressão constantes 5 flua através de um dado substrato funcionalizado, em comparação ao substrato de base porosa correspondente anterior à modificação de superfície, indica um aumento na taxa fluxo de água do substrato funcionalizado.

Em algumas modalidades, os substratos funcionalizados da presente invenção podem sofrer um aumento na taxa de fluxo de água tanto quanto cerca de 25 a cerca de 100%, em comparação à taxa de fluxo de água do substrato de base porosa anterior à etapa de enxerto (isto é, anterior à modificação de superfície). (Por exemplo, veja o exemplo comparativo 6 e os exemplos 30-31 abaixo.)

### 3. Molhabilidade

Os substratos funcionalizados da presente invenção podem exibir vários graus de molhabilidade sob exposição a várias soluções ou solventes. A molhabilidade pode, freqüentemente, ser correlacionada ao caráter hidrofílico ou hidrofóbico do substrato funcionalizado. A Tabela 1 abaixo fornece dados relacionados ao efeito de uma exposição de 20 horas à soluções NaOH (isto é, soluções de 0,25N e 1N NaOH) em vários substratos funcionalizados e um substrato de base porosa. Para uso na presente invenção, o termo "imediatamente molhado" ou "molhabilidade imediata" refere-se à penetração de gotículas de água em um dado substrato, tão logo a água entra em contato com a superfície do substrato, tipicamente dentro de

menos que 1 segundo. Por exemplo, uma energia de molhagem da superfície de cerca de 7,2E-6 J (72 dinas) ou maior, geralmente, resulta em molhagem imediata. Para uso na presente invenção, o termo "sem molhagem imediata" refere-se à penetração de gotículas de água em um dado substrato, mas não tão logo a água entra em contato com a superfície do substrato. Para uso na presente invenção, o termo "sem molhagem" refere-se à falta de penetração de gotículas de água em um dado substrato. Por exemplo, uma energia de molhagem da superfície de cerca de 6E-6 J (60 dinas) ou menos, geralmente, resulta 5 em ausência de molhagem.

10

Tabela 1. Teste de Exposição a Hidróxido de Sódio  
(Teste de "Molhabilidade Instantânea")

|                        |  |   |  |   |
|------------------------|--|---|--|---|
|                        | SR-603 PEG<br>400 dimeta-<br>crilato 20%,<br>em peso, na<br>membrana<br>TIPS "A" 40<br>kGy | SR-603 PEG<br>400 dimeta-<br>crilato 20%,<br>em peso, em<br>DURAPORE mem-<br>brana<br>HVHP14250 40<br>kGy | DURAPORE<br>HVLP14250<br>(hidrofílica)<br>membrana | SR-344 PEG<br>400 diacri-<br>lato 10%,<br>em peso, na<br>membrana<br>TIPS "A" 40<br>kGy |
| 1N NaOH<br>20 horas    | molhagem<br>imediata   | molhagem<br>imediata  | sem molhagem<br>imediata                           | sem<br>molhagem   |
| 0,25N NaOH<br>20 horas | molhagem<br>imediata   | molhagem<br>imediata  | molhagem<br>imediata                               | molhagem<br>imediata  |

A tabela 1 mostra dados para substratos funcionalizados 15 preparados usando-se uma membrana PVDF como o substrato de base porosa. Esses substratos de base porosa eram ou uma

membrana TIPS (vide a descrição de uma película TIPS "A" na seção de Exemplo) ou uma membrana disponível comercialmente junto à Millipore Corporation (Billerica, MA, EUA) sob a designação comercial DURAPORE e que era hidrofóbica tal como comprada. Um monômero de dimetacrilato de polietileno glicol (400) (de uma solução de 20%, em peso, em metanol, Sartomer SR-603 disponível comercialmente junto à Sartomer Company, Inc. (Exton, PA)) foi enxertado nos substratos de base porosa sob exposição a um feixe de elétrons, a uma dosagem de 40 kGy. Os substratos funcionalizados resultantes conservam molhabilidade imediata quando expostos a uma solução de 0,25 N NaOH por 20 horas, ou a uma solução de 1 N NaOH por 20 horas.

Para comparação, outra membrana DURAPORE, que é hidrofílica tal como comprada e não teve sua superfície modificada (isso corresponde a um substrato poroso hidrofílico), teve molhabilidade imediata quando exposta a uma solução de 0,25 N NaOH por 20 horas, mas não teve molhabilidade imediata quando exposta a uma solução de 1 N NaOH por 20 horas. Além disso, para comparação, um substrato funcionalizado foi preparado expondo-se um monômero de diacrilato de polietileno glicol (400) (de um solução de 10%, em peso, em metanol, Sartomer SR-344 disponível comercialmente junto à Sartomer Company, Inc. (Exton, PA)) e uma membrana microporosa PVDF TIPS a um feixe de elétrons a uma dosagem de 40 kGy. O substrato funcionalizado resultante manteve molhabilidade imediata quando exposto a uma solução de 0,25 N NaOH por 20 horas, mas não exibiu nenhuma molhagem quando exposto a uma solução de 1 N NaOH por 20 horas.

#### 4. Resistência ao Calor

Os substratos funcionalizados também exibem uma resistência à múltiplas exposições ao calor. Por exemplo, a Tabela 2 abaixo fornece dados relacionados aos efeitos de 5 testes de durabilidade simples, seguidos de múltiplas exposições de uma hora em um forno a uma temperatura de 121°C em um substrato funcionalizado exemplificador preparado através de exposição de uma membrana TIPS e um monômero de dimetacrilato de polietileno glicol (400) (de uma solução de 20%, 10 em peso, em metanol) a um feixe de elétrons numa dosagem de 40 kGy.

Quadro 2. Teste de Exposição à Calor e Causticidade

| Etapa | Procedimento                              | SR-603 PEG 400 dimetacrilato 40 kGy, 20%, em peso, na membrana TIPS "A" Segundos: | DURAPORE® HVLP14250 membrana sem enxerto de feixe de elétrons Segundos: |
|-------|---|---|---|
| -     | Fluxo Inicial de Tempo (segundos)         | 18,2  | 15,1  |
| 1     | 100 ml de AIP de lavagem                  | 18,1  | 15,2  |
| 2     | 1 hora a 121°C                            | 14,5  | 14,5  |
| 3     | 16 horas de embebedamento com 0,25 N NaOH | molha   | molha   |
| 4     | 1 hora a 121°C                            | 18,5  | 26,9  |
| 5     | 1 hora a 121°C                            | 16,1  | 38,2  |

|    |                |      |       |
|----|----------------|------|-------|
| 6  | 1 hora a 121°C | 15,3 | 51,6  |
| 7  | 1 hora a 121°C | 16,0 | 61,4  |
| 8  | 1 hora a 121°C | 15,3 | 96,4  |
| 9  | 1 hora a 121°C | 14,5 | 108,9 |
| 10 | 1 hora a 121°C | 14,0 | 164,8 |
| 11 | 1 hora a 121°C | 14,6 | 154,3 |

O tempo de fluxo de água é igual ao período de tempo necessário para que 100 ml de água passem através de um suporte de disco 4238 de 47 mm da Gelman Sciences (agora conhecido como Pall Corporation (Ann Arbor, MI)) a 533 mm Hg (21 polegadas Hg). Conforme mostrado na Tabela 2, o substrato funcionalizado mantém um tempo de fluxo de água substancialmente igual a ou menor que o tempo de fluxo inicial após múltiplos ciclos de aquecimento e exposições a uma solução de 0,25 N NaOH por 16 horas. Em comparação, o tempo de fluxo de água de uma membrana hidrofílica microporosa não-modificada PVDF DURAPORE® exposta às mesmas série de etapas mostram um aumento substancial no tempo de fluxo de água (isto é, uma diminuição substancial na taxa de fluxo de água através do substrato).

15 II. Método de Fabricação de Substratos Funcionalizados

Os substratos funcionalizados acima descritos podem ser preparados usando-se uma combinação de etapas do processo. O método compreende as etapas de fornecimento de um substrato de base porosa com superfícies intersticial e externa; embebedamento do substrato de base porosa com uma primeira solução para formar um substrato de base porosa em-

bebido, com a primeira solução compreendendo pelo menos um monômero de enxerto com (a) um grupo polimerizável de radicais livres e (b) um grupo funcional adicional compreendendo um grupo etilénicamente insaturado, um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo iônico, um grupo óxido de alquíleno, ou uma combinação dos mesmos; e exposição do substrato de base porosa embebido a uma quantidade controlada de radiação por feixe de elétrons de modo a formar um primeiro substrato funcionalizado compreendendo uma espécie enxertada ligada às superfícies do substrato de base porosa, sendo que pelo menos uma das espécies enxertadas compreende o grupo funcional adicional. Alguns dos substratos de base porosa usados nesta modalidade podem ser hidrofóbicos, microporosos, ou uma combinação dos mesmos.

Em uma modalidade, o método compreende as etapas de fornecer um substrato de base porosa com superfícies intersticial e externa; embebedamento do substrato de base porosa com uma primeira solução para formar um substrato de base porosa embebido, com a primeira solução compreendendo pelo menos um monômero de enxerto tendo (a) um grupo polimerizável de radicais livres e (b) um grupo funcional adicional compreendendo um grupo etilénicamente insaturado, um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo iônico, um grupo óxido de alquíleno, ou uma combinação dos mesmos; posicionamento do substrato de base porosa embebido entre uma camada de suporte removível e uma camada de revestimento removível para formar uma estrutura multicamada; exposição da estrutura multicamada a uma quantidade controlada de radiação por

feixe de elétrons de modo a formar um substrato funcionalizado posicionado entre a camada de suporte removível e a camada de revestimento removível, com o substrato funcionalizado compreendendo uma espécie enxertada ligada às superfícies do substrato de base porosa, sendo que pelo menos uma das espécies enxertadas compreende o grupo funcional adicional; e remoção da camada de suporte e camadas de revestimento da estrutura multicamada. Alguns dos substratos de base porosa usados nesta modalidade podem ser hidrofóbicos, microporosos, ou uma combinação dos mesmos.

Um método exemplificador para produção de substratos funcionalizados é representado na Figura 1. Conforme mostrado na Figura 1, o método exemplificador 10 compreende as seguintes etapas: uma etapa de embebedamento 100, uma etapa de prensamento 200, uma etapa de irradiação 300, uma etapa de descamação 400, uma etapa de lavagem/enxágüe 500, uma etapa de secagem 600, e uma etapa de esticamento 700. Cada uma dessas etapas exemplificadores é descrita em mais detalhes abaixo.

#### 20 A. Etapas exemplificadores do Processo

Os métodos de fabricação de substratos funcionalizados da presente invenção podem compreender uma ou mais das seguintes etapas.

##### 1. Etapa de Embebedamento

25 Conforme mostrado na Figura 1, um cilindro 11, compreendendo uma base de substrato de base porosa 12, pode ser desenrolado de modo que a base do substrato de base porosa 12 entre na etapa de embebedamento 100. Na etapa de

embebedamento 100, a base do substrato de base porosa 12 é colocada em contato ou em proximidade com o aplicador 14, que está conectado a um reservatório de solução 13 contendo um ou mais monômeros de enxerto. Os cilindros 15 e 16 guiam 5 a base do substrato de base porosa 12 através do aplicador 14, de modo que a base do substrato de base porosa 12 é exposto à solução 13 por uma quantidade de tempo desejada. Tipicamente, o tempo de exposição da base do substrato de base porosa 12 à solução 13 é até cerca de 1,0 minuto, mais 10 tipicamente, menos que cerca de 15 segundos. A base do substrato de base porosa 12, geralmente, passa através da etapa de embebedamento 100 e a etapa de irradiação 300 em menos de 1 minuto. Em algumas etapas de embebedamento, o substrato de base porosa 12 é saturado com a solução 13.

15 Conforme discutido acima, a solução 13 pode compreender um ou mais monômeros de enxerto adequados para enxerto nas superfícies intersticial e externa da base do substrato de base porosa 12. Qualquer um dos monômeros de enxerto exemplificadores acima descritos podem ser incluídos na solução 20 13. Em adição aos monômeros de enxerto, a solução 13 pode conter outros materiais como, por exemplo, solventes. A concentração de cada monômero de enxerto na solução 13 pode variar, dependendo de um certo número de fatores incluindo, mas 25 não se limitando a, o monômero ou os monômeros de enxerto na solução 13, a quantidade de enxerto desejada, a reatividade do(s) monômero(s) de enxerto, e o solvente usado. Tipicamente, a concentração de cada monômero de enxerto na solução 13 situa-se na faixa de cerca de 1% a cerca de 100%, em peso,

desejavelmente, de cerca de 5% a cerca de 30%, em peso, e mais desejavelmente, de cerca de 10% a cerca de 20%, em peso, com base no peso total da solução 13.

Uma vez que a base do substrato de base porosa 12 5 foi embebida na solução 13 por um período de tempo desejado, a base do substrato de base porosa 12 é encaminhada para a etapa de prensamento 200 por meio de um cilindro guia 17. O cilindro guia 17 pode ser usado para medir excesso de solução 13 na base embebida do substrato de base porosa 12, 10 se assim se desejar. De maneira alternada, cilindros (não mostrados) podem ser usados para espremer bolhas de ar e excesso de solução 13 da base embebida do substrato de base porosa 12. Tipicamente, a base do substrato de base porosa 12 entra na etapa de prensamento 200 em uma condição substancialmente saturada (isto é, a base do substrato de base porosa 12 contém uma quantidade máxima de solução 13 ou uma 15 quantidade próxima da máxima) sendo que, substancialmente, todas as superfícies intersticial e externa da base do substrato de base porosa 12 estão revestidas com a solução 20 13.

Deve-se notar que a etapa de embebedamento 100 é apenas um método possível para se introduzir a solução 13 na base do substrato de base porosa 12. Outros métodos adequados incluem, mas não se limitam a, um método de revestimento 25 por aspersão, um método de revestimento por encharcamento, revestimento por lâmina, etc.

## 2. Etapa de Prensamento

Na etapa de prensamento 200, a base embebida do

substrato de base porosa 12 é prensada (isto é, posicionada) entre uma camada de suporte removível 22 e uma camada de revestimento removível 19 para formar uma estrutura prensada em multicamada 24. Conforme mostrado no método exemplificador 10, a camada de revestimento removível 19 pode ser desenrolada a partir de um cilindro 18 e colocada em contato com uma superfície externa da base embebida do substrato de base porosa 12 por meio de um rolo 20, enquanto a camada de suporte removível 22 pode ser desenrolado a 10 partir de um cilindro 21 e colocada em contato com uma superfície externa oposta da base embebida do substrato de base porosa 12 por meio de um rolo 23.

A camada de revestimento removível 19 e a camada de suporte removível 22 podem compreender qualquer material laminar inerte que seja capaz de fornecer proteção temporária ao substrato funcionalizado 30 (isto é, a base enxertada do substrato de base porosa 12) contra exposição direta ao oxigênio após a saída da câmara 25. Os materiais laminares inertes adequados para formação de uma camada de revestimento removível 19 e uma camada de suporte removível 22 incluem, mas não se limitam a, material de película de tereftalato de polietileno, outros materiais de película de polímero aromático, e qualquer outro material de película de polímero não-reativo. Uma vez montada, a estrutura prensada em multicamada 24 vai para a etapa de irradiação 300.

### 3. Etapa de Irradiação

Na etapa de irradiação 300, a estrutura prensada em multicamada 24 é exposta a uma quantidade suficiente de radi-

ação, de modo a enxertar um ou mais monômeros dentro da solução 13 nas superfícies intersticial e externa da base do substrato de base porosa 12, de modo a formar uma estrutura prensada em multicamada 27 compreendendo um substrato funcionalizado 30 disposto entre a camada de suporte removível 22 e a camada de revestimento removível 19. Conforme mostrado no método exemplificador 10, a estrutura prensada em multicamada 24 passa através de um câmara 25, que contém pelo menos um dispositivo 26 capaz de fornecer uma dose suficiente de radiação. Um único dispositivo 26 é capaz de fornecer uma dose de radiação suficiente, porém, dois ou mais dispositivos 26 podem ser usados, especialmente para uma base de substrato de base porosa 12 relativamente espessa. Tipicamente, a câmara 25 compreende uma atmosfera inerte como nitrogênio, dióxido de carbono, hélio, argônio, etc. com uma quantidade mínima de oxigênio, que é conhecido por inibir a polimerização de radical livre. Em algumas modalidades, sendo que a base do substrato de base porosa 12 é irradiada sem a camada de revestimento removível 19, a quantidade de oxigênio dentro da câmara 25 pode ser de maior importância. Quando a camada de suporte removível 22 e a camada de revestimento removível 19 cobrem a base do substrato de base porosa 12, a exposição ao oxigênio dentro da câmara 25 é mínima.

Embora outras fontes de irradiação possam ser usadas, o dispositivo 26, desejavelmente, compreende uma fonte de feixe de elétrons. Feixes de elétrons (feixes eletrônicos) são geralmente produzidos por aplicação de alta tensão aos filamentos de fio de tungstênio retidos entre uma placa re-

pulsão e uma rede de extração, dentro de uma câmara de vácuo mantida a cerca de  $10^{-6}$  Torr. Os filamentos são aquecidos em correntes altas para produzir elétrons. Os elétrons são guiados e acelerados pela placa de repulsão e a rede de extração 5 através de uma janela delgada de laminado metálico. Os elétrons acelerados, viajando à velocidades acima de  $10^7$  metros/segundo (m/s) e com cerca de 150 a 300 kilo-elétron volts (keV), passam para fora da câmara de vácuo através da janela de folha metálica e entram em qualquer material que 10 está posicionado imediatamente fora da janela de folha metálica.

A quantidade de elétrons gerada é diretamente relacionada à voltagem da rede de extração. Conforme a voltagem da rede de extração aumenta, as quantidades de elétrons 15 extraídos dos fios de filamentos de tungstênio aumentam. O processamento por feixe de elétrons pode ser extremamente preciso, quando sob controle computadorizado, de modo que uma dose exata e uma razão de dose exata de elétrons pode ser direcionada contra a estrutura prensada em multicamada 20 24.

Geradores de feixe de elétrons estão disponíveis comercialmente junto à uma variedade de fontes, incluindo o SISTEMA ESI "ELECTROCURE" EB da Energy Sciences, Inc. (Wilmington, MA), e o PROCESSADOR BROADBEAM EB da PCT 25 Engineered Systems, LLC (Davenport, IA). Para qualquer dada peça de equipamento e localização de amostra de irradiação, a dosagem liberada pode ser medida de acordo com a ASTM E-1275, intitulada "Prática para Uso de um Sistema de Dosimetria de

Pelicula Radiocrômica". Alterando-se a voltagem da rede de extração, o diâmetro do feixe e/ou a distância da fonte, várias taxas de dosagem podem ser obtidas.

A temperatura dentro da câmara 25 é desejavelmente 5 mantida a uma temperatura ambiente por meios convencionais. Sem a intenção de se limitar a qualquer mecanismo em particular, acredita-se que a exposição do substrato de base porosa embebido a um feixe de elétrons resulta na iniciação de radicais livres sobre o substrato, que podem então reagir 10 com os monômeros que têm uma ligação dupla, como os monômeros com um grupo etilénicamente insaturado.

A dose total recebida por uma estrutura prensada em multcamada 24 afeta primariamente a extensão na qual o monômero de enxerto está enxertado no substrato de base porosa. 15 Em geral, é desejável e típico converter pelo menos 10%, em peso, desejavelmente, 20%, em peso, ainda mais desejavelmente, mais que 50%, em peso, dos monômeros de enxerto adicionados durante a etapa de embebedamento para uma espécie enxertada. Além disso, é desejável e típico se enxertar tanto 20 quanto cerca de 5%, em peso, desejavelmente, tanto quanto cerca de 10%, em peso, mais desejavelmente, tanto quanto cerca de 20%, em peso, (ou tanto quanto cerca de 100%, em peso,) de um ou mais monômeros de enxerto adicionados durante a etapa de embebedamento na base do substrato de base porosa 12, 25 com base no peso total da base do substrato de base porosa 12. A dose depende de um certo número de parâmetros de processamento, incluindo tensão, velocidade e fluxo de feixe. A dose pode ser convenientemente regulada, controlando-se a ve-

locidade da linha (isto é, a velocidade em que a estrutura prensada em multicamada 24 passa sob o dispositivo 26), e o fluxo suprido à rede de extração. Uma dose final (por exemplo, 20 kGy) pode ser convenientemente calculada multiplicando-se um coeficiente medido experimentalmente (uma constante da máquina) pelo fluxo de feixe, e dividindo esse resultado pela velocidade da manta para determinar a exposição. A constante de máquina varia como uma função de voltagem de feixe.

Enquanto a quantidade controlada de exposição a radiação por feixe de elétrons depende do tempo de permanência, como uma matéria geral, os monômeros embebidos no substrato de base porosa 12 que fazem parte da estrutura prensada em multicamada 24 irão, geralmente, ser significativamente enxertados após receberem uma quantidade controlada de dosagem numa faixa de dosagem mínima de cerca de 10 kilograys (kGy) a uma dosagem máxima de cerca de 60 kGy. Tipicamente, a quantidade controlada total de dosagem situa-se na faixa de cerca de 20 kGy a cerca de 40 kGy. Enquanto taxas de dosagem baixas e tempos de permanência mais longos são preferenciais para 15 enxerto por radiação, a operação prática pode precisar de velocidades que forcem taxas de dosagem mais altas e permanências mais curtas. A exclusão de oxigênio em uma estrutura de multicamada permite que a reação de radicais livres continue após a exposição ao feixe de elétrons, numa duração suficiente para otimizar o rendimento de enxerto.

#### 4. Etapa de Descamação

Após sair da câmara 25, a estrutura prensada em multicamada 27 prossegue para a etapa de descamação 400. Na

etapa de descamação 400, a estrutura prensada em multicamada 27 é desmontada separando-se a camada de suporte removível 22 e a camada de revestimento removível 19 do substrato funcionalizado 30. Conforme mostrado no método exemplificador 10, a 5 camada de revestimento removível 19 é separada da superfície externa do substrato funcionalizado 30 e enrolada como um cilindro 28, enquanto a camada de suporte removível 22 é separada de uma superfície externa oposta do substrato funcionalizado 30 e enrolada como um cilindro 29.

10 Em uma modalidade desejada, após exposição a um feixe de elétrons e após sair da câmara 25, a camada de suporte removível 22 e a camada de revestimento removível 19 podem permanecer no substrato funcionalizado 30 durante um certo tempo antes da etapa de descamação 400, de modo a fornecer proteção prolongada ao substrato funcionalizado 30 contra exposição ao oxigênio. Desejavelmente, a camada de suporte removível 22 e a camada de revestimento removível 19 permanecem no substrato funcionalizado 30 por pelo menos 15 segundos, mais desejavelmente, por cerca de 30 a cerca de 60 15 segundos após sair da câmara 25. No entanto, não há um limite de tempo superior que reduziria a qualidade da enxerto e a estrutura prensada em multicamada 27 pode permanecer intacta por um período de tempo estendido, como seria o caso se cilindros de processamento por lotes da estrutura prensada em multicamada 27 forem preparados. Uma vez que a estrutura prensada em multicamada 27 é desmontada, o substrato funcionalizado 30 pode seguir para uma etapa opcional de lavagem/enxágüe 500.

### 5. Etapa de Lavagem/Enxágüe

Na etapa opcional de lavagem/enxágüe 500, o substrato funcionalizado 30 é lavada ou enxaguado uma ou mais vezes numa câmara de enxágüe 31 para remover quaisquer monômeros não-reagidos, solventes ou outros subprodutos da reação do substrato funcionalizado 30. Tipicamente, o substrato funcionalizado 30 é lavado ou enxaguado até três vezes, usando-se um enxágüe de água, um enxágüe de álcool, uma combinação de enxágüe de água e álcool, e/ou um enxágüe de solvente (por exemplo, acetona, MEK, etc). Quando um enxágüe de álcool é usado, o enxágüe pode incluir um ou mais álcoois incluindo, mas não se limitando a, isopropanol, metanol, etanol, ou qualquer outro álcool que seja prático para uso, e um solvente eficaz para qualquer monômero residual. Em cada etapa de enxágüe, o substrato funcionalizado 30 pode passar através de um banho de enxágüe ou um pulverizador de enxágüe.

### 6. Etapa de Secagem

Na etapa opcional de secagem 600, o substrato funcionalizado 30 é seco para remover qualquer solução de enxágüe do substrato funcionalizado 30. Tipicamente, o substrato funcionalizado 30 é seco num forno 32 com uma temperatura de forno relativamente baixa por um período de tempo desejado (mencionados neste documento como "tempo de permanência no forno"). As temperaturas do forno situam-se, tipicamente, na faixa de cerca de 60°C a cerca de 120°C, enquanto o tempo de permanência no forno situa-se, tipicamente, na faixa de cerca de 120 a cerca de 600 segundos.

Qualquer forno convencional pode ser usado na etapa opcional de secagem 600 da presente invenção. Fornos adequados incluem, mas não se limitam a, um forno de convecção.

Deve-se notar também que, em outras modalidades, 5 a etapa de secagem 600 pode prosseguir antes da etapa de lavagem/enxágüe 500, eliminando componentes voláteis antes da extração de resíduos não-enxertados.

#### 7. Etapa de Enrolamento

Seguindo a etapa opcional de secagem 600, o substrato funcionalizado 30 seco pode ser enrolado sob a forma de rolo como um cilindro 33. O substrato funcionalizado 30 pode ser armazenado para uso futuro sob a forma de rolo, usado imediatamente tal como é, ou processado ainda mais para alterar ainda mais as propriedades de superfície do substrato funcionalizado 30. 15

#### 8. Processamento Adicional

Em uma modalidade exemplificadora, o substrato funcionalizado 30 é processado ainda mais para alterar as propriedades de superfície do substrato funcionalizado 30. 20 Nesta modalidade, o substrato funcionalizado 30 é processado através de um processo de enxerto como o método exemplificador 10 uma segunda vez (ou mesmo mais vezes) de modo a (i) enxertar monômeros de enxerto adicionais nas superfícies intersticial e externa do substrato funcionalizado 30, (ii) enxertar monômeros adicionais na espécie enxertada estendendo-se a partir das superfícies intersticial e externa do substrato funcionalizado 30, ou (iii) ambas (i) e (ii). Por exemplo, em uma modalidade exemplificadora, o substrato fun-

cionalizado 30 é preparado embebendo-se um substrato de base porosa com uma primeira solução compreendendo um ou mais monômeros de enxerto em um solvente, sendo que um ou mais monômeros de enxerto compreendem ao menos um monômero de enxerto com (a) um grupo polimerizável de radicais livres e (b) pelo menos um grupo funcional adicional aqui citado (por exemplo, um grupo etilénicamente insaturado, um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo isocianeto, um grupo iônico, um grupo óxido de alquíleno, ou uma combinação dos mesmos); e então exposição do substrato de base porosa embebido com a primeira solução a uma quantidade controlada de radiação por feixe de elétrons de modo a enxertar um ou mais monômeros de enxerto às superfícies intersticial e externa do substrato de base porosa. O primeiro substrato funcionalizado resultante é enxaguado para remover qualquer monômero de enxerto não-reagido, e então é subseqüentemente embebido com uma segunda solução compreendendo um ou mais monômeros de enxerto em um solvente, sendo que um ou mais monômeros de enxerto compreendem ao menos um monômero de enxerto com (a) 10 um grupo polimerizável de radicais livres e (b) pelo menos um grupo funcional adicional aqui mencionado, como um grupo etilénicamente insaturado, um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo isocianeto, um grupo iônico, um grupo óxido de alquíleno, ou uma combinação dos mesmos; e então exposição do primeiro substrato funcionalizado embebido com a 15 segunda solução a uma quantidade controlada de radiação por feixe de elétrons para formar um segundo substrato funcionalizado. O substrato funcionalizado 30 adicionalmente modifi- 20 25

cado pode então seguir através de uma etapa opcional de lavagem/enxágüe, como uma etapa de lavagem/enxágüe 500 exemplificador no método exemplificador 10, e uma etapa opcional de secagem, como a etapa de secagem 600 exemplificador no 5 método exemplificador 10.

Em uma modalidade exemplificadora adicional, o substrato funcionalizado 30 é ainda mais processado (por exemplo, após uma única passagem ou numerosas passagens através de um processo de enxerto como no método exemplificador 10) para alterar mais ainda as propriedades de superfície do substrato funcionalizado 30 passando-se o substrato funcionalizado 30 através de um processo como mostrado no método exemplificador 50 na Figura 2. Nesta modalidade, o substrato funcionalizado 30 é colocado em contato com uma 10 solução contendo um ou mais reagentes que podem reagir com grupos funcionais junto com a espécie enxertada do substrato funcionalizado 30. Embora a Figura 2 mostre o substrato funcionalizado 30 fornecido por um cilindro 33, as etapas 15 do processo representadas na Figura 2 podem ser realizadas num processo contínuo, com as etapas do processo representadas na Figura 1.

Conforme mostrado na Figura 2, o método exemplificador 50 começa pela remoção do substrato funcionalizado 30 do cilindro 33, e condução do substrato funcionalizado 30 à 20 etapa de embebedamento 100. Na etapa de embebedamento 100, o substrato funcionalizado 30 é colocado em contato com uma solução 13 contendo um ou mais reagentes. Os reagentes podem 25 ser compostos que reagem com ou interagem com um ou mais

grupos funcionais (por exemplo, grupos epóxi, grupos etilicamente insaturados, grupos azolactona, grupos isocianeto, ou grupos iônicos, grupos óxido de alquíleno, ou uma combinação dos mesmos) junto com a espécie enxertada do substrato 5 funcionalizado 30. Por exemplo, um composto com um grupo nucleofílico pode reagir com um grupo azolactona, um grupo isocianeto, ou um grupo epóxi, ou um composto com um grupo carregado que pode interagir com um grupo iônico. Os cilindros 15 e 16 guiam o substrato funcionalizado 30 através da 10 solução 13, de modo que o substrato funcionalizado 30 fique em contato com a solução 13 por uma quantidade de tempo desejada. Tipicamente, o tempo de permanência do substrato funcionalizado 30 na solução 13 é menor que cerca de 1,0 minuto.

15 A concentração de cada reagente na solução 13 pode variar dependendo de um certo número de fatores incluindo, mas não se limitando a, o reagente ou reagentes na solução 13, o grau de modificação de superfície desejada, e o solvente usado. Tipicamente, a concentração de cada reagente na 20 solução 13 situa-se na faixa de cerca de 5% a cerca de 100%, em peso, com base no peso total da solução 13.

Uma vez que o substrato funcionalizado 30 foi 25 imerso com a solução 13 por um período de tempo desejado, o substrato funcionalizado 30 é encaminhado para uma etapa opcional de aquecimento 800 por meio de um cilindro guia 17. O cilindro guia 17 pode ser usado para medir o excesso de solução 13 do substrato funcionalizado 30, se assim se desejar. Tipicamente, o substrato funcionalizado 30 entra

na etapa opcional de aquecimento 800 numa condição substancialmente saturada (isto é, o substrato funcionalizado 30 contém uma quantidade máxima da solução 13 ou uma quantidade próxima da máxima).

5 Embora não mostrado na Figura 2, o método exemplificador 50 pode incluir uma etapa opcional, sendo que o substrato funcionalizado 30 embebido com a solução 13 está disposto entre os materiais removíveis, como a camada de suporte removível e a camada de revestimento removível, 10 compreendendo uma película de polímero não-reativa, como uma PET, de modo a impedir a evaporação de produtos químicos e/ou veículo solvante durante a etapa de aquecimento 800. Os mesmos materiais removíveis acima descritos podem ser usados nesta etapa. O uso de revestimentos removíveis 15 pode, pelo menos em algumas modalidades, minimizar a emissão de COV e reduzir problemas de inflamabilidade. Nesta modalidade, uma etapa de descamação similar à etapa de descamação 400 pode seguir a etapa de aquecimento 800.

#### 9. Etapa de Aquecimento

20 Na etapa opcional de aquecimento 800, o substrato funcionalizado 30 é aquecido para facilitar a reação entre os reagentes adicionados durante a etapa de embebedamento 100 e um ou mais grupos funcionais junto com a espécie enxertada do substrato funcionalizado 30, de modo a produzir 25 um substrato funcionalizado 35 adicional. Tipicamente, durante a etapa opcional de aquecimento 800, o substrato funcionalizado 30 é colocado em um forno 36 com uma temperatura do forno de até cerca de 120°C, dependendo de um certo núme-

ro de fatores incluindo, mas não se limitando a, os reagentes, a base do substrato de base porosa, os grupos funcionais presentes na espécie enxertada, e o tempo de permanência dentro do forno 36. Tipicamente, a temperatura do forno 5 usada na etapa opcional de aquecimento 800 é 30°C ou maior (desejavelmente, 40°C ou maior, 50°C ou maior, ou 60°C ou maior). A temperatura do forno situa-se, tipicamente, na faixa de cerca de 60°C a cerca de 120°C. Tipicamente, o tempo de permanência no forno, na etapa opcional de aquecimento 10 800, situa-se na faixa de cerca de 60 segundos a cerca de 1 hora.

Qualquer forno convencional pode ser usado na etapa opcional de aquecimento da presente invenção, como a etapa opcional de aquecimento 800 do método exemplificador 50. 15 Fornos adequados incluem, mas não se limitam a, os fornos acima descritos usados na etapa opcional de secagem 600 do método exemplificador 10. Desejavelmente, o forno usado na etapa opcional de aquecimento 800 do método exemplificador 50 compreende um forno com circulação de ar.

20 Uma vez que o substrato funcionalizado 35 adicional sai do forno 36, o substrato funcionalizado 35 pode passar através de uma etapa opcional de lavagem/enxágüe 500 e uma etapa opcional de secagem 600, conforme descrito acima. Seguindo a etapa opcional de secagem 600, o substrato funcionalizado 35 seco pode ser enrolado sob a forma de rolo 25 como um cilindro 37. O substrato funcionalizado 35 adicional pode ser armazenado para uso futuro sob a forma de rolo, usado imediatamente tal como é, ou processado ainda mais em

uma ou mais etapas adicionais do processo (não mostradas). As adequadas etapas adicionais do processo podem incluir, mas não se limitam a, uma etapa de reação ou uma etapa de revestimento, sendo que uma composição de revestimento é aplicada ao substrato funcionalizado 35 adicional, uma etapa de lamination, sendo que uma ou mais camadas adicionais são temporariamente ou permanentemente unidas ao substrato funcionalizado 35 adicional, uma etapa de montagem, sendo que o substrato funcionalizado 35 adicional é combinado com um ou mais componentes adicionais para formar um produto final (por exemplo, uma montagem de filtro), uma etapa de empacotamento, sendo que o substrato funcionalizado 35 adicional ou um produto final compreendendo o substrato funcionalizado 35 adicional é embalado dentro de um material de embalagem desejado (por exemplo, uma película de polietileno ou sacola), ou qualquer combinação dos mesmos.

#### B. Parâmetros de Processo

Os métodos de fabricação de substratos funcionalizados da presente invenção podem, também, estar descritos por um ou mais parâmetros de processo incluindo, mas não se limitando a, os parâmetros de processo fornecidos abaixo.

#### 1. Processo por Lotes Versus Processo Contínuo

Deve-se notar que os métodos de fabricação de substratos funcionalizados da presente invenção podem ser realizados usando-se um processo contínuo, como o método exemplificador 10 mostrado na Figura 1, ou, alternativamente, usando-se um processo por lotes, sendo que uma ou mais das etapas do processo são realizadas separadas uma do ou-

tra. Desejavelmente, os métodos de fabricação de substratos funcionalizados são realizados usando-se um processo contínuo, como o método exemplificador 10 mostrado na Figura 1.

## 2.Tensão de Linha

5 Quando se usa um processo contínuo, como o método exemplificador 10, um ou mais cilindros guia (não mostrados) podem ser usados para mover a base do substrato de base porosa 12 ou o substrato funcionalizado 30 através do processo contínuo. Os um ou mais cilindros guia fornecem tensão suficiente na base do substrato de base porosa 12 e no substrato funcionalizado 30, para mover a base do substrato de base porosa 12 e o substrato funcionalizado 30 através de um dado aparelho. Cuidados devem ser tomados quando se determina a 10 quantidade de tensão a ser aplicada, de modo a impedir encolhimento e/ou ruptura da base do substrato de base porosa 12 ou do substrato funcionalizado 30 durante o processamento. Se 15 uma rede carregadora mais forte (por exemplo, uma camada de suporte removível 22) é usada para transportar a base do substrato de base porosa 12 ou substrato funcionalizado 30, então a carga de tensão é mais fácil de ser ajustada, sem se 20 transmitir carga de tensão através do próprio substrato.

No processo contínuo de enxerto exemplificador da presente invenção, os um ou mais cilindros guia, tipicamente, operam na faixa de 5 a 40 lbs (22 a 178 Newtons) de 25 tensão em uma manta de 30 cm (12 polegadas) de largura da base do substrato de base porosa 12 ou do substrato funcionalizado 30, de modo a mover a base do substrato de base porosa 12 ou o substrato funcionalizado 30 através de um dado

aparelho, resultando em uma tensão de 0,7 a 5,9 Newtons por centímetro linear da base do substrato de base porosa 12 ou do substrato funcionalizado 30. Em uma modalidade desejada, os um ou mais cilindros guia operam na faixa de 1,4 a 3,0 5 Newtons por centímetro linear da base do substrato de base porosa 12 ou do substrato funcionalizado 30.

### 3. Velocidade da Linha

No processo contínuo de enxerto exemplificador da presente invenção, os um ou mais cilindros guia também fornecem uma velocidade da linha desejada através de um dado aparelho. Desejavelmente, a base do substrato de base porosa 12 e o substrato funcionalizado 30 se movem através de um dado aparelho a uma velocidade da linha de pelo menos cerca de 1,52 metros/minuto (mpm) (5 pés/minuto). Em uma modalidade desejada, a base do substrato de base porosa 12 e o substrato funcionalizado 30 se movem através de um dado aparelho a uma velocidade da linha na faixa de cerca de 3,05 mpm (10 pés/minuto) a cerca de 30,5 mpm (100 pés/minuto).

### C. Propriedades Alteradas dos Substratos Funcionalizados

Os métodos apresentados de se produzir um substrato funcionalizado podem ser usados para se preparar uma variedade de substratos funcionalizados. Os substratos funcionalizados têm pelo menos um grupo selecionado de (i) um grupo etilenicamente insaturado, (ii) um grupo epóxi ou um grupo de ligação de epóxi de anel aberto, (iii) um grupo azolactona ou um grupo de ligação de azolactona de anel aberto, (iv) um grupo isocianeto, um grupo de ligação de uretano, ou um grupo

de ligação de uréia, (v) um grupo iônico, (vi) um grupo óxido de alquíleno, ou qualquer combinação de (i) a (vi). Em algumas modalidades, o método para fabricação de um substrato funcionalizado pode alterar as propriedades do substrato de 5 base porosa.

Em qualquer um dos métodos de fabricação de um substrato funcionalizado descritos acima, quaisquer das bases de substrato de base porosa, monômeros de enxerto e reagentes acima mencionadas podem ser usados para formar um da-10 do substrato funcionalizado. A base do substrato de base po-rosa está, freqüentemente, sob a forma de uma membrana poro-sa como uma membrana microporosa, uma manta de não-tecido, ou fibras porosas. Em algumas modalidades, a base do subs-trato de base porosa compreende uma membrana microporosa hi-drofóbica formada por um método de separação de fase induzi-15 da termicamente (TIPS).

#### 1. Tamanho médio do poro aumentado

Em alguns métodos, o tamanho médio do poro pode ser alterado. O método compreende as etapas de fornecimento 20 de um substrato de base porosa com um tamanho médio de poro inicial; embebedamento do substrato de base porosa com uma primeira solução compreendendo pelo menos um monômero de en-xerto com (a) um grupo polimerizável de radicais livres e (b) pelo menos um grupo funcional adicional aqui incluso; 25 exposição do substrato de base porosa a uma quantidade con-trolada de radiação por feixe de elétrons de modo a enxertar os um ou mais monômeros de enxerto às superfícies intersti-cial e externa do substrato de base porosa; e exposição do

substrato de base porosa enxertado a um ciclo de calor a 30°C ou mais (desejavelmente, 60°C ou mais), sendo que o método resulta em um substrato funcionalizado com um tamanho médio de poro inicial, sendo que o tamanho médio de poro final do substrato funcionalizado é maior que o tamanho médio de poro inicial do substrato de base porosa. Nesta modalidade, o substrato de base porosa é, freqüentemente, uma membrana microporosa. Por exemplo, a membrana microporosa pode ser uma membrana microporosa hidrofóbica como uma membrana

5 TIPS.

Em alguns dos métodos acima descritos para aumentar o tamanho do poro, o tamanho médio de poro inicial do substrato de base microporosa (antes da etapa de enxerto) situa-se, tipicamente, na faixa de cerca de 0,6 a cerca de 0,9 microns, enquanto o tamanho médio de poro final do substrato de base enxertada microporosa situa-se, tipicamente, na faixa de cerca de 0,7 a cerca de 1,2 microns. Tais aumentos no tamanho médio de poro são particularmente perceptíveis quando a membrana microporosa compreende uma membrana microporosa hidrofóbica, e, especialmente, uma membrana microporosa hidrofóbica formada por um método de separação de fase termicamente induzida (TIPS). Por exemplo, a membrana microporosa pode compreender uma PVDF, que é preparada usando-se o método TIPS.

15

20 O tamanho médio de poro pode ser aumentado, por exemplo, quando o monômero de enxerto usado tem dois grupos polimerizáveis de radicais livres. Sem se ater à teoria, o enxerto de ambos os grupos ao substrato de base porosa pode

resultar em uma tensão sobre as superfícies do substrato, resultando em um tamanho de poro aumentado. O monômero de enxerto é, freqüentemente, selecionado para fornecer um grupo hidrofílico. Por exemplo, o monômero de enxerto pode ser um 5 di(met)acrilato de polialquíleno glicol.

Em outro exemplo, o tamanho médio de poro pode, também, ser aumentado pela reação de um composto nucleofílico, com uma pluralidade de grupos nucleofílicos, com grupos funcionais em mais de uma espécie enxertada, resultando na 10 reticulação da espécie enxertada. Sem se ater à teoria, a reticulação da espécie enxertada pode resultar em tensão sobre as superfícies do substrato, resultando em um tamanho de poro aumentado. O composto nucleofílico é, freqüentemente, selecionado para fornecer um grupo hidrofílico. Por exemplo, uma 15 diamina de polialquíleno glicol ou uma triamina de polialquíleno glicol pode ser usada como composto nucleofílico.

Ainda em outros exemplos, o tamanho médio de poro podem, também, ser aumentado usando-se uma combinação de tipos diferentes de monômeros de enxerto. Um primeiro monômero 20 de enxerto pode incluir dois grupos polimerizáveis de radicais livres, e um segundo monômero de enxerto pode incluir um grupo funcional que é um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo isocianeto, ou uma combinação dos mesmos. O segundo monômero de enxerto pode então ser reagido com o composto nucleofílico com uma pluralidade de grupos nucleofílicos. O 25 composto nucleofílico pode reagir com mais de um grupo epóxi, grupo azolactona, grupo isocianeto, ou combinações dos mesmos, resultando em uma reticulação de múltiplas espécies en-

xertadas. O primeiro e o segundo monômeros de enxerto podem ser incluídos na mesma solução de embebedamento e enxertados ao mesmo tempo, ou podem ser incluídos em soluções de embebedamento separadas e enxertados em uma forma seqüencial. A ordem do enxerto dos monômeros, tipicamente, não é de importância crítica. Pelo menos um dos monômeros de enxerto ou o composto nucleofílico é, freqüentemente, escolhido para fornecer um grupo hidrofílico.

#### 2. Caráter Hidrofílico/Hidrofóbico

10 Em outras modalidades, o método para fabricação de um substrato funcionalizado altera a natureza hidrofóbica do substrato de base porosa. Por exemplo, a espécie enxertada pode incluir um grupo hidrofílico. Em outros exemplos, a espécie enxertada sem um grupo hidrofílico pode ser reagida com 15 um composto nucleofílico que contém um grupo hidrofílico. Ainda em outros exemplos, uma primeira espécie enxertada pode incluir um grupo hidrofílico e uma segunda espécie enxertada sem um grupo hidrofílico pode ser reagida com um composto nucleofílico que contém um grupo hidrofílico.

20 Em alguns métodos de fabricação de um substrato funcionalizado, o monômero de enxerto contém dois grupos polimerizáveis de radicais livres, bem como um grupo hidrofílico. Por exemplo, di(met)acrilatos de alquíleno glicol podem ser usados como monômeros de enxerto para conferir um caráter 25 hidrofílico a um substrato de base porosa hidrofóbico. Esses monômeros de enxerto têm dois grupos (met)acrilato e um grupo hidrofílico de polialquíleno glicol (isto é, um óxido de polialquíleno). Esses mesmos monômeros de enxerto podem ser u-

sados para aumentar o tamanho médio de poro das membranas microporosas, como membranas TIPS.

Quando o substrato funcionalizado tem uma espécie enxertada que contém um grupo epóxi, um grupo azolactona, ou 5 um grupo isocianeto, o substrato funcionalizado pode ser adicionalmente tratado para reagir esses grupos funcionais com um composto nucleofílico com uma pluralidade de grupos nucleofílicos, para conferir um caráter hidrofílico a um substrato de base porosa hidrofóbica. Quaisquer grupos nucleofílicos 10 não-reagidos tendem a contribuir para um substrato funcionalizado hidrofílico. Alguns compostos nucleofílicos exemplificadores contém um grupo hidrofílico como um grupo óxido de polialquíleno em adição ao grupo nucleofílico. Por exemplo, o composto nucleofílico, como diaminas de polialquíleno glicol 15 e triaminas de polialquíleno glicol, pode incluir uma pluralidade de grupos amino.

A presente invenção permite a formação de substratos funcionalizados com muitas das vantagens de um substrato de base porosa hidrofóbico (por exemplo, uma membrana microporosa hidrofóbica), mas com uma capacidade hidrofílica permanente sobre as superfícies do substrato funcionalizado. A 20 presente invenção elimina muitos dos problemas conhecidos associados a substratos de bases porosas formados a partir de polímeros hidrofílicos incluindo, mas não se limitando a, 25 problemas higroexpansivos; problemas de fragilidade sem umedecimento; fraqueza de resistência mecânica; e baixa resistência a solventes, cáusticos e/ou ácidos.

A presente invenção também permite a formação de

substratos funcionalizados com vários graus de capacidade hidrofílica, dependendo dos materiais e etapas usados para formar um dado substrato funcionalizado. Por exemplo, uma membrana porosa hidrofóbica pode se tornar hidrofílica, e 5 então subseqüentemente, pode ser tratada para enxertar grupos epóxi na membrana porosa hidrofílica. A membrana porosa hidrofílica resultante se mantém hidrofílica mesmo que grupos hidrofóbicos (por exemplo, grupos epóxi) tenham sido enxertados na mesma. A membrana porosa hidrofílica resultante 10 se mantém hidrofílica, e se torna ainda mais reativa devido à presença de grupos epóxi na mesma.

A presente invenção é descrita acima e é adicionalmente ilustrada abaixo a título de exemplo, que não devem ser interpretados de qualquer forma como imposições de 15 limitações ao escopo da invenção. Ao contrário, deve ser claramente entendido que deve-se recorrer à várias outras modalidades, modificações, e equivalentes da mesma que, após a leitura da descrição da presente invenção, podem sugerir eles próprios àqueles versados na técnica, sem se 20 desviar do espírito da presente invenção e/ou do escopo das reivindicações anexas.

#### Exemplos

Exceto onde especificado em contrário, todos os solventes e reagentes foram ou podem ser obtidos junto a 25 Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, EUA.

O termo "Película TIPS "A"" refere-se a uma película microporosa de poli(fluoreto de vinilideno) com uma espessura de aproximadamente 0,051 milímetros (0,002 polegadas),

um valor de fluxo de ar Gurley de aproximadamente 7 segundos por 50 centímetros cúbicos de ar, e um tamanho médio de poro de aproximadamente 0,7 micrômetros ( $\mu\text{m}$ ). Essa película foi produzida conforme descrito em WO2005035641, com as seguintes 5 especificações. Grânulos de polímero de PVDF (SOLEF 1012, Solvay Solexis Co., Thorofare, NJ, EUA) foram introduzidos numa tremonha de 40 mm extrusora de rosca dupla co-rotacional a 5,8 kg/h. O agente nucleante, Pigmento Azul 60 (PB60, Chromophthal Blue A3R, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suíça) sob 10 a forma de pó, foi pré-misturado com o diluente, triacetato de glicerila (TRIACETIN, Eastman Chemical Co., Kingsport, TN), de modo que a concentração final de agente nucleante foi de 0,25%, em peso. Essa mistura foi alimentada a uma porta de injeção situada na quarta zona de uma extrusora de rosca dupla de oito zonas de 40 mm e misturado em estado fundido com a PVDF para formar uma solução homogênea onde a razão de mistura geral foi de 42,0/57,75/0,25, PVDF/TRIACETIN/PB 60. A extrusora de rosca dupla foi operada a 150 RPM e a um perfil de temperatura decrescente de 215°C (zona 1) a 188°C (zona 15 8). O material fundido foi bombeado através de um suporte de película de matriz fendida com revestimento duplamente cromado e colocado em um cilindro cromado moldado que foi mantido a 52°C para formar uma película de revestimento a 4,1 metros/min. A película foi alimentada de maneira contínua a um recipiente de lavagem com água com sete-tanques, onde o 20 TRIACETIN foi removido. A película foi então alimentada de maneira contínua a um dispositivo de estiramento com cinco-cilindros, de direção de máquina, mantido a um perfil de tem- 25

peratura crescente de 60°C a 82°C e a uma razão de estiramento de aproximadamente 1,7:1. A película de comprimento estirado foi então alimentada de maneira contínua a um dispositivo de estiramento com oito zonas, de direção transversal, 5 mantido a um perfil de temperatura crescente de 99°C a 132°C e a uma razão de estiramento de aproximadamente 2,2:1. A película foi cortada na sua largura final e enrolada em um núcleo. A película tinha, aproximadamente, 50 microns de espessura, tinha um valor de fluxo de ar Gurley de cerca de 7 segundos/50 cm<sup>3</sup> de ar, e tinha um tamanho médio de poro de cerca de 0,7 microns.

O termo "película TIPS "B"" refere-se a uma película microporosa de poli(fluoreto de vinilideno) com um tamanho médio de poro de aproximadamente 0,15 micrômetros (μm). A película TIPS "B" foi preparada usando-se um método similar àquele usado para se preparar a película TIPS A.

O termo "película TIPS "C"" refere-se a uma película microporosa de poli(propileno) com um tamanho médio de poro de aproximadamente 0,6 micrômetros. A película TIPS "C" 20 foi preparada de acordo com os métodos das patentes U.S. Nº 4.726.989 e 5.120.594, cada uma das quais foram atribuídas a 3M Company, St. Paul, MN, EUA.

O termo "película TIPS "D"" refere-se a uma película microporosa de poli(etileno) com um tamanho médio de 25 poro de aproximadamente 0,6 micrômetros. A película TIPS "D" foi preparada de acordo com os métodos das patentes U.S. Nº 4.726.989 e 5.120.594, cada uma das quais foram atribuídas a 3M Company, St. Paul, MN, EUA.

O termo "película EVOH" refere-se a uma película microporosa de poli(álcool vinílico-co-etileno) de 68 mol por cento de álcool vinílico e 32 mol por cento de etileno, preparada de acordo com a patente U.S. nº 5.962.544.

5 O termo "MEK" refere-se a metil etil cetona.

O termo "GMA" refere-se a metacrilato de glicidila.

O termo "PVDF" refere-se a poli(fluoreto de vinileno).

10 O termo "JEFFAMINE XTJ-504" refere-se a JEFFAMINE XTJ-504, uma diamina de poliéter disponível junto à Huntsman Corp., Houston, TX, EUA.

15 O termo "JEFFAMINE T-5000" refere-se a JEFFAMINE T-5000, uma triamina de poliéter disponível junto à Huntsman Corp., Houston, TX, EUA.

O termo "DETA" refere-se a dietilenotriamina.

20 O termo "SR344" refere-se a um diacrilato de polietileno glicol com um peso molecular médio de cerca de 400 g/mol que foi obtido junto à Sartomer Co., Inc., Exton, PA.

O termo "SR603" refere-se a um dimetacrilato de polietileno glicol com um peso molecular médio de cerca de 400 g/mol que foi obtido junto à Sartomer Co., Inc., Exton, PA.

25 O termo "CD553" refere-se a um acrilato de polietileno glicol obtido junto à Sartomer Co., Inc., Exton, PA.

O termo "APTAC" refere-se a cloreto de 3-acrilamidopropil trimetil amônio.

O termo "AMPS" refere-se a 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfonato de sódio.

O termo "AETAC" refere-se a cloreto de [2-(acrioloilóxi)etil]trimetil amônio.

5 O termo "película DURAPORE "A"" refere-se a uma película hidrofílica disponível sob a designação comercial DURAPORE HVLP 14250 junto à Millipore Corp., Billerica, MA, EUA.

10 O termo "película DURAPORE "B"" refere-se a uma película hidrofóbica disponível sob a designação comercial DURAPORE HVHP 14250 junto à Millipore Corp., Billerica, MA, EUA.

O termo "PEG" refere-se a polietileno glicol.

15 O termo "película PES "A"" refere-se a uma membrana de poliéster sulfona MILIPORE EXPRESS MEMBRANE GPWP1, disponível junto à Millipore Corp., Billerica, MA, EUA.

O termo "película PES "B"" refere-se a uma membrana de poliéster sulfona SUPOR 200, disponível junto à Pall Corp., East Hills, NY, EUA.

20 O termo "película NYLAFLO" refere-se a uma película de NYLON hidrofílica com uma razão de tamanho de poro de 0,45 micrômetros, disponível junto à Pall Corp., East Hills, NY, EUA.

#### Processamento por Feixe de Elétrons

25 A irradiação por feixe de elétrons foi realizada usando-se um sistema de feixe de elétrons Modelo CB-300, obtido junto à Energy Sciences, Inc., Wilmington, MA. As amostras de película foram colocadas entre duas lâminas de peli-

cula de poli(tereftalato de etileno) para a irradiação.

O procedimento seguinte foi usado, exceto onde especificado em contrário. As amostras de película foram colocadas entre duas partes de área maior de PET de 3-mil de espessura e foram unidas juntas em uma extremidade. Esta combinação foi então aberta e a amostra de película foi umedecida com uma solução de monômero e a combinação foi fechada novamente. As bolhas de ar aprisionadas foram removidas e o líquido excedente foi espremido, aplicando-se gentilmente um cilindro de borracha sobre a superfície da combinação. A combinação foi ligada a uma manta móvel de PET e foi transmitida através de um processador por feixe de elétrons a uma velocidade de 6,1 metros por minuto (mpm) (20 pés/minuto) e a uma tensão de 300 keV, com uma corrente suficiente de feixe aplicada ao cátodo para liberar a dose desejada. O feixe foi calibrado usando-se dosímetros de película delgada, calibrados e determinados pelos padrões nacionais de laboratório (RISO, Dinamarca). Em alguns casos, para diminuir a taxa geral de dose e aumentar o tempo de permanência enquanto sob o feixe, a dose foi fracionada por múltiplas passagens através do feixe para simular um tempo de exposição mais longo, mais característico de feixes de elétrons com cátodos estendidos na direção da manta (isto é, BroadBeam, etc).

Depois que a amostra passou através do feixe, a combinação foi removida da manta e foi deixada em repouso por um minuto ou mais, antes de ser aberta, a amostra foi então removida e deixada de molho em uma bandeja de água. A água na bandeja foi trocada três vezes. A amostra foi então

enxugada com toalhas de papel e foi deixada para secar ao ar. Os monômeros residuais que não são facilmente removidos com água foram extraídos por lavagem com MEK, álcool ou outro solvente adequado, conforme especificado nos exemplos.

5                   Teste de Fluxo de Água

O fluxo de água foi determinado colocando-se um disco de película de teste com um diâmetro de aproximadamente 47 milímetros (mm) (1,85 polegadas) em um suporte de filtro magnético Pall Gelman Modelo 4238 (disponível junto à Pall Corp., East Hills, NY, EUA). O suporte de filtro foi então colocado em um frasco de filtro que estava ligado a uma bomba de vácuo. Um medidor de vácuo foi usado para monitorar o vácuo. Aproximadamente 150 mililitros (ml) de água foram colocados no suporte de filtro e então o vácuo foi aplicado. Depois que aproximadamente 50 ml de água passaram através da película (o monitor de vácuo neste momento indicava aproximadamente 533 mm de mercúrio (aproximadamente 21 polegadas de mercúrio)), a cronometragem se iniciou usando-se um cronômetro. Quando toda a água restante passou através da película, a cronometragem foi interrompida. O fluxo de água foi o tempo, medido em segundos, que se passou para que 100 ml de água passassem através da membrana, sob um vácuo de 0,83 mm de mercúrio.

25                   Diâmetro Médio dos Poros

O diâmetro médio dos poros foi determinado ao se permitir que o líquido de molhagem preenche-se espontaneamente os poros na membrana de amostra e então usou-se um gás não reativo para deslocar o líquido para fora dos poros da mem-

brana. A pressão do gás e taxas de fluxo são medidas com precisão, usando-se um Porômetro de Fluxo Capilar Automatizado, número de modelo APP-1200-AEX, munido com um software Capwin versão 6.71.54, da Porous Materials Inc. (PMI) de Ithaca, New York, EUA. Fluorinert FC-43, disponível junto à 3M, foi usado como fluido de molhagem e gás nitrogênio comprimido foi usado para deslocamento com uma configuração de pressão máxima de 689,5 kilonewtons/m<sup>2</sup> (kN/m<sup>2</sup>) (100 psi). Os testes foram realizados na configuração de software mais úmido/menos seco.

10 Exemplo Preparatório 1: Preparação da Película  
PVDF Não-Tecida

Uma manta de microfibra não-tecida PVDF produzida por sopro fundido foi preparada usando-se um método e um equipamento similar àquele descrito em Van A. Wente, "Superfície Thermoplastic Fibers," *Industrial Engineering Chemistry*, ("Fibras Termoplásticas Superfinas," Engenharia Química Industrial), volume 48, pp. 1342-1346 (Agosto de 1956) e Van A. Wente et al., "Manufacture of Super Fine Organic Fibers" ("Fabricação de Fibras Orgânicas Superfinas"), Relatório N° 4364 dos Laboratórios de Pesquisa Naval (Naval Research Laboratories), publicado em 25 Maio de 1954.

Grânulos de polímero de PVDF (SOLEF 1012, Solvay Solexis Co., Thorofare, NJ, EUA) foram usados para produzir mantas produzidas por sopro fundido, utilizando-se uma temperatura de fusão de 234°C e uma taxa de fluxo de massa de 0,35 g/orifício/minuto. Ar quente, liberado a uma razão equivalente a 4,5 metros cúbicos de ar a 0°C a 101,3 kN/m<sup>2</sup> (1 atmosfera) por metro da face da matriz por minuto e aquecido

a 360 graus Celsius, foi usado para atenuar as fibras. As fibras foram coletadas a 15 centímetros (cm) da face da matriz, utilizando-se um tambor coletor perfurado para se produzir uma manta. A amostra produzida tinha um diâmetro efetivo da fibra de 12,3 microns ( $\mu\text{m}$ ). A manta tinha um peso base de cerca de 50 gramas por metro quadrado ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) e uma espessura de 0,13 cm. O diâmetro efetivo da fibra foi calculado de acordo com o método demonstrado em Davies, C. N., "A Separação de Poeira e Partículas Transportadas pelo Ar," 10 Instituição de Engenheiros Mecânicos, Londres, Processo 1B, 1952.

Exemplo Preparatório 2: Preparação da Película de EVOH Não-tecida

Uma manta não-tecida de microfibra EVOH produzida 15 por sopro fundido foi preparada usando-se um método e um equipamento descrito no Exemplo Preparatório 1. Grânulos de polímero de EVOH (Poval C109B, Kuraray America Inc., 600 Lexington Ave., New York, NY, EUA) foram usados para produzir mantas produzidas por sopro fundido utilizando-se uma temperatura de fusão de 240°C e uma taxa de fluxo de massa de 20 0,35 g/orifício/minuto. Ar quente, liberado a uma razão equivalente a 4,5 metros cúbicos de ar a 0°C a 101,3 kN/m<sup>2</sup> (1 atmosfera) por metro da face da matriz por minuto e aquecido a 285°C, foi usado para atenuar as fibras. As fibras foram coletadas a 17 cm da face da matriz, utilizando-se um tambor 25 coletor perfurado para produzir uma manta. A amostra produzida tinha um diâmetro efetivo da fibra de 35  $\mu\text{m}$ . A manta tinha um peso base de cerca de 150  $\text{g}/\text{m}^2$  e uma espessura de 0,21 cm.

A manta foi então calandrada entre dois cilindros lisos cromados de aço de 25 cm de diâmetro (a 70°C) movendo-se a 1,5 mpm com uma pressão na linha de contato entre os cilindros de 18 quilogramas-força por centímetro linear. A espessura resultante da manta foi de 0,05 cm.

#### Exemplo Comparativo 1

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com JEFFAMINE XTJ-504 e foi então colocada em um frasco de vidro e tampada. O frasco foi então aquecido até uma temperatura de 60°C durante uma hora. O frasco foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual a amostra de película foi removida e foi enxaguada duas vezes com metanol. A amostra de película enxaguada foi deixada para secar à temperatura ambiente. Quando uma gota de água foi depositada na amostra de película, observou-se que a gota não foi absorvida pela película.

#### Exemplos 1 a 3

Três amostras de película TIPS "A", cada uma sendo pesada e cada uma sendo então saturada com uma solução de 20%, em peso, de GMA em metanol, e cada uma sendo irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). As amostras foram então extraídas com MEK e foram deixadas para secar à temperatura ambiente. Cada amostra foi então pesada novamente. Notou-se que as películas dos Exemplos 1 a 3 aumentaram em peso por 18,6%, 19,0%, e 20,5%, respectivamente. Nenhuma dessas amostras era hidroabsorvente. Cada uma das três películas foi então saturada com JEFFAMINE XTJ-504, e cada película foi então colocada em um frasco de vidro e o

mesmo foi tampado. Os três frascos contendo as películas foram aquecidos até uma temperatura de 60°C durante uma hora. Os frascos foram deixados resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual as amostras de película foram removidas e foram enxaguadas duas vezes com metanol. As amostras de película enxaguadas foram então deixadas para secar à temperatura ambiente e foram pesadas de novo. Notou-se que as amostras de película dos exemplos 1 a 3 aumentaram em peso por cerca de 12%. Cada película de amostra mudou de azul para cinza após o tratamento. Quando gotas de água foram colocadas em cada uma das amostras de película, observou-se que as gotas foram absorvidas rapidamente (por exemplo, quase que instantaneamente) pelas amostras de película.

#### Exemplo 4

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy), conforme anteriormente descrito. A amostra de película foi então saturada com uma solução de 20%, em peso, de GMA em metanol, e foi irradiada de novo com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e então com água, e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Uma porção da amostra foi então saturada com JEFFAMINE XTJ-504, e a película foi então colocada em um frasco de vidro e o mesmo foi tampado. O frasco contendo a película foi aquecido até uma temperatura de 60°C por 45 minutos. O frasco foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual a amostra de película foi

removida e foi enxaguada duas vezes com metanol. A amostra de película enxaguada foi então deixada para secar à temperatura ambiente. O tamanho médio de poro da amostra de película foi avaliado, conforme descrito acima, e notou-se que 5 ele era maior que aquele da película TIPS "A" inicial.

Exemplo 5

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilo-10 grays (kGy), conforme anteriormente descrito. Essa porção da amostra foi avaliada conforme descrito acima e o viu-se que o tamanho médio de poro era centralizado a aproximadamente 0,9 micrômetros. A amostra de película foi então saturada com uma solução de 20%, em peso, de GMA em metanol e foi irradia-15 da com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e depois com água, e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Uma porção da amostra foi então saturada com JEFFAMINE XTJ-504, e a película foi então colocada em um frasco de vidro e o mesmo foi tampa-20 do. O frasco contendo a película saturada foi aquecido até uma temperatura de 60°C por 45 minutos. O frasco foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual a amostra de película foi removida e foi enxaguada duas vezes com metanol. O tamanho médio de poro da parte tratada com 25 JEFFAMINE foi de 1,1 microns e o fluxo de água da amostra foi então medido conforme descrito acima, e o mesmo foi de 16,1 segundos.

Exemplo 6

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 10%, em peso, de SR603 em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy). Isso fez com que a película se tornasse hidrofílica. A amostra de película foi então saturada com uma solução de 10%, em peso, de GMA em metanol e foi irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e foi deixada para secar à temperatura ambiente. A amostra permaneceu hidrofílico e foi então saturada com JEFFAMINE XTJ-504, e a película foi então colocada em um frasco de vidro e o mesmo foi tampado. O frasco contendo a película foi aquecido até uma temperatura de 60°C por 45 minutos. O frasco foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual a amostra de película foi removida e foi enxaguada duas vezes com metanol. O tamanho médio de poro da amostra de película foi avaliado, conforme descrito acima, e notou-se que ele era maior que aquele da película TIPS "A" inicial. Percebeu-se que porções dessa película absorviam rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) gotas de água que eram colocadas sobre a superfície da película.

#### Exemplo 7

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de metanol que continha 20%, em peso, de SR603 e de GMA. A película foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Uma porção da amostra foi então saturada com

JEFFAMINE XTJ-504, e a película foi então colocada em um frasco de vidro e o mesmo foi tampado. O frasco contendo a película foi aquecido até uma temperatura de 60°C por 45 minutos. O frasco foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual a amostra de película foi removida e foi enxaguada duas vezes com metanol. O tamanho médio de poro da amostra de película foi avaliado, conforme descrito acima, e notou-se que ele era maior que aquele da película TIPS "A" inicial. Percebeu-se que essa película absorvia rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) gotas de água que eram colocadas sobre a superfície da película.

#### Exemplo 8

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguado com MEK e foi então deixada para secar à temperatura ambiente. Uma porção da amostra foi então saturada com JEFFAMINE XTJ-504, e a película foi então colocada em um frasco de vidro e o mesmo foi tampado. O frasco contendo a película foi aquecido até uma temperatura de 60°C por 45 minutos. O frasco foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual a amostra de película foi removida e foi enxaguada duas vezes com metanol. O tamanho médio de poro da amostra de película foi avaliado conforme descrito acima e se mostrou centralizado à aproximadamente 0,8 micrômetros ( $\mu\text{m}$ ).

#### Exemplos Comparativos de 2 a 4

Os tamanhos médios de poro dos grupos de amostras

de película TIPS "A"] foram determinados conforme descrito acima. Um conjunto de amostras (exemplo comparativo 2) foi irradiado com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy), um conjunto de amostras (exemplo comparativo 3) foi 5 irradiado com uma dose de feixe de elétrons de 100 kilograys (kGy), e um conjunto de amostras (exemplo comparativo 4) foi saturado com metanol e foi irradiado com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). Os tamanhos médios de poro das amostras irradiadas foram então determinados, e 10 mostraram-se ser essencialmente equivalentes àquelas das amostras antes da irradiação.

#### Exemplo Comparativo 5

O tamanho médio de poro de uma amostra de película TIPS "A" foi determinado conforme descrito acima. A amostra foi então aquecida a 120°C em um forno. Depois que deixou-se resfriar a amostra até a temperatura ambiente, o tamanho médio de poro da amostra foi então determinado, e descobriu-se que ele era essencialmente equivalente àquele da amostra antes do aquecimento.

#### Exemplos de 9 a 11

Três amostras de película TIPS "A" foram saturadas com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol. Uma das amostras foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy) (exemplo 9), uma das amostras foi 25 irradiada com uma dose de 40 kGy (exemplo 10), e uma das amostras foi irradiada com uma dose de 60 kGy (exemplo 11). Cada amostra foi então enxaguada três vezes com água, e cada uma foi colocada em água que foi aquecida até 70°C durante

uma hora. Observou-se que cada amostra foi prontamente umedecida pela água. Os tamanhos médios de poro das amostras irradiadas foram então determinados e mostraram-se maiores que aqueles da película TIPS "A" que não havia sido irradiada.

5                   Exemplos de 12 a 14

Três amostras de película TIPS "A" foram saturadas com uma solução de 25%, em peso, de SR603 em metanol. Uma das amostras foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy) (Exemplo 12), uma das amostras 10 foi irradiada com uma dose de 40 kGy (Exemplo 13), e uma das amostras foi irradiada com uma dose de 60 kGy (Exemplo 14). Cada amostra foi então enxaguada três vezes com água e então cada uma foi colocada em água, que foi aquecida a 70°C durante uma hora. Observou-se que cada amostra foi prontamente umedecida pela água. Os tamanhos médios de poro das amostras irradiadas foram então determinados e mostraram-se maiores que aqueles da película TIPS "A" que não havia sido irradiada.

15                   Exemplo 15

20                   O tamanho médio de poro e fluxo de água de cada amostra de uma película DURAPORE "A" e uma película DURAPORE "B" foi determinado. Uma amostra de película DURAPORE "B" foi saturado com uma solução de 20%, em peso, de GMA em metanol e foi irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 25 40 kilograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e foi deixada para secar à temperatura ambiente. A película foi então saturada com JEFFAMINE XTJ-504 e a película foi então colocada em um frasco de vidro e o mesmo foi tampado.

O frasco contendo a película foi aquecido até uma temperatura de 60°C durante uma hora. O frasco foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual a amostra de película foi removida e foi enxaguada duas vezes com metanol. As amostras de película enxaguadas foram então deixadas para secar à temperatura ambiente. Observou-se que quando uma gota de água foi colocada na amostra de película, ela foi rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) absorvida pela amostra de película. O tamanho médio de poro e fluxo de água da amostra foram determinados conforme descrito acima, e percebeu-se que ambos os valores eram essencialmente equivalentes aqueles da película DURAPORE "A".

#### Exemplo 16

O tamanho médio de poro e fluxo de água de uma amostra de cada película DURAPORE "A" e película DURAPORE "B" foram determinados. Uma amostra de uma película DURAPORE "B" foi saturado com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguada três vezes com água e foi colocada em água, que aquecida até 70°C durante uma hora. Observou-se que a amostra foi prontamente umedecida pela água. O tamanho médio de poro e fluxo de água dessa amostra foram determinados conforme descrito acima, e percebeu-se que ambos os valores eram essencialmente equivalentes àqueles da película DURAPORE "A".

#### Exemplos 17 a 22

Nos exemplos de 17a 22, amostras de película TIPS "A" foram saturadas com SR344 ou SR603, e foram então irradi-

adas com um feixe de elétrons, conforme indicado na Tabela 3. Na Tabela 3, a dose de radiação por feixe de elétrons é dada em números inteiros, separados por um sinal de "+" para indicar que a mesma amostra foi seqüencialmente irradiada (isto é, irradiada mais de uma vez) com uma dose dada na Tabela. Depois que as amostras foram irradiadas, o fluxo de água do primeiro pedaço de amostra foi medido, conforme descrito acima. Um segundo pedaço da amostra foi aquecido em um forno à 60°C durante uma hora, e então deixou-se que a amostra resfriasse até a temperatura ambiente. O fluxo de água do segundo pedaço da amostra foi então medido conforme descrito acima. Os dados são mostrados na Tabela 3. Na Tabela 3, o termo "Monômero" refere-se ao diacrilato de PEG (SR344) ou ao dimetacrilato de PEG (SR603) que foi usado para saturar as amostras de película, o termo "Dose" refere-se à dose de radiação por feixe de elétrons em kGy, o termo "Fluxo 1" refere-se ao tempo do fluxo de água (em segundos) do primeiro pedaço da amostra, e o termo "Fluxo 2" refere-se ao tempo de fluxo de água (em segundos) do segundo pedaço de amostra (isto é, o pedaço que foi aquecido à 60°C durante uma hora).

Quadro 3. Dados Para os Exemplos 17 a 22

| Exemplo | Monômero     | Dose<br>(kGy) | Fluxo 1<br>(segundos) | Fluxo 2<br>(segundos) |
|---------|--------------|---------------|-----------------------|-----------------------|
| 17      | 20% de SR603 | 60            | 28,8                  | 32,0                  |
| 18      | 20% de SR603 | 20 + 40       | 22,4                  | 19,5                  |
| 19      | 20% de SR603 | 40            | 26,3                  | 18,4                  |
| 20      | 20% de SR603 | 20 + 20 +     | 21,6                  | 18,5                  |

|    |              |             |      |      |
|----|--------------|-------------|------|------|
|    |              | 20          |      |      |
| 21 | 20% de SR603 | 20 + 20     | 24,8 | 20,7 |
| 22 | 20% de SR344 | 20 +20 + 20 | 28,6 | 23,0 |

Exemplos 23-26

Nos exemplos 23, 25 e 26, as amostras de película TIPS "A" foram saturadas com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol. No exemplo 24, uma amostra de uma película 5 TIPS "A" foi saturada com uma solução de 20%, em peso, de SR603 em metanol. Cada uma das amostras foi irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kGy, conforme indicado na Tabela 4. Cada amostra foi então lavada com metanol e foi deixada para secar. As películas dos exemplos 24 e 26 foram 10 então saturadas com uma solução de 20%, em peso, de CD553 em metanol. A película do exemplo 25 foi então saturada com uma solução de 10%, em peso, de CD553 em metanol. A película do exemplo 23 foi então saturada com uma solução de 20%, em peso, de SR603 em metanol. As películas dos exemplos 24 a 26 15 foram então irradiadas com uma dose de feixe de elétrons de 20 kGy, conforme indicado na Tabela 4. A película do exemplo 23 foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kGy, conforme indicado na tabela 4. Na tabela 4, as designações de dois monômeros usados em cada um dos exemplos 20 23 a 26 são separados por "/". Na tabela 4, as doses de feixe de elétrons que são listadas para cada etapa de irradiação 25 são separadas por "-". Cada amostra foi então lavada com metanol e foi deixada para secar. Depois que as amostras foram irradiadas, o fluxo de água do primeiro pedaço de amostra foi medido, conforme descrito acima. Um segundo pedaço

da amostra foi aquecido em um forno à 60°C durante uma hora, e então deixou-se que a amostra resfriasse até a temperatura ambiente. O fluxo de água do segundo pedaço da amostra foi então medido conforme descrito acima. Os dados são dados na 5 tabela 4. Na tabela 4, o termo "Monômero" refere-se ao diacrilato de PEG 400 (SR344) ou dimetacrilato de PEG 400 (SR603) que foi usado para saturar as amostras de película, o termo "Dose" refere-se à dose de radiação por feixe de elétrons em kGy, o termo "Fluxo 1" refere-se ao tempo do fluxo de água (em segundos) da primeira parte da amostra, e o termo "Fluxo 2" refere-se ao tempo de fluxo de água (em segundos) da segunda parte da amostra (isto é, a parte que foi aquecida à 60°C durante uma hora).

Quadro 4. Dados Para os Exemplos 23 a 26

| Exemplo | Monômero                  | Dose<br>kGy | Fluxo 1    | Fluxo 2    |
|---------|---------------------------|-------------|------------|------------|
|         |                           |             | (segundos) | (segundos) |
| 23      | 10% de SR344/20% de SR603 | 20 - 40     | 19,0       | 32,0       |
| 24      | 20% de SR603/20% de CD553 | 20 - 20     | 29,5       | 21,4       |
| 25      | 10% de SR344/10% de CD553 | 20 - 20     | 28,4       | 23,5       |
| 26      | 10% de SR344/20% de CD553 | 20 - 20     | 28,6       | 21,2       |

15

Exemplo 27

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy). A amostra foi então deixada para secar à temperatura ambiente. A amostra de película foi então saturada com uma solução de 20%, em peso, de GMA em metanol e foi irradiada de novo com uma dose de feixe de elétrons de 40 ki-

lograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e depois com água, e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Uma porção da amostra foi então saturada com uma solução aquosa de 20% de uréia e aquecida em um forno a uma temperatura de 60°C por 45 minutos. A amostra de película foi removida e foi enxaguada duas vezes com água, e foi deixada para secar à temperatura ambiente. O fluxo de água da amostra foi então medido conforme descrito acima e o mesmo foi de 15,9 segundos.

10                   Exemplo 28

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturado com uma solução de 10%, em peso, de GMA em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e foi deixada para secar à temperatura ambiente. A amostra de película não-hidroabsorvente foi então saturada com JEFFAMINE XTJ-504 e a película foi então colocada em um frasco de vidro e o mesmo foi tampado. O frasco contendo a película foi aquecido até uma temperatura de 60°C durante uma hora. O frasco foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual a amostra de película foi removida e foi enxaguada duas vezes com metanol. A amostra de película enxaguada foi então deixada para secar à temperatura ambiente. Observou-se que quando uma gota de água foi colocada na amostra de película, ela foi rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) absorvida pela amostra de película. O fluxo de água da amostra foi então medido conforme descrito acima e o mesmo foi de 15,5 segundos.

Exemplo 29

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 20%, em peso, de GMA em metanol e foi irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e foi deixada para secar à temperatura ambiente. A película foi então saturada com DETA e a película foi então colocada em um forno a uma temperatura de 60°C durante uma hora. A amostra foi deixada resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual a amostra de película foi enxaguada duas vezes com metanol. As amostras de película enxaguadas foram então deixadas para secar à temperatura ambiente. O fluxo de água da amostra foi então medido conforme descrito acima, e o mesmo foi de 16,0 segundos.

15 Exemplo Comparativo 6

O fluxo de água da amostra de película TIPS "B" foi medida, conforme descrito acima, e mostrou-se maior que 6 minutos.

Exemplo 30

20 Uma amostra de uma película TIPS "B" foi saturada com uma solução de 10%, em peso de SR344 em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguada com metanol e foi deixada para secar à temperatura ambiente. O fluxo de água da primeira porção da amostra foi medido conforme descrito acima, e o mesmo foi de aproximadamente 5 minutos. Uma 25 segunda porção da amostra foi aquecida em um forno à 60°C durante uma hora, e então a amostra foi deixada resfriar até

a temperatura ambiente. O fluxo de água dessa segunda porção da amostra foi então medido conforme descrito acima, e o mesmo foi de aproximadamente 3,5 minutos.

Exemplo 31

5 A amostra de película do Exemplo 30 foi deixado para secar à temperatura ambiente, foi saturada com uma solução de 20%, em peso, de GMA em metanol e foi irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e foi deixada para secar à 10 temperatura ambiente. Uma porção da amostra foi então saturada com JEFFAMINE XTJ-504 e a película foi então colocada em um saco de ZIPLOC, que foi lacrado e colocado em banho-maria a uma temperatura de 60°C durante uma hora. O saco contendo a amostra foi deixado resfriar até a temperatura 15 ambiente, período após o qual a amostra de película foi removida e foi enxaguada duas vezes com metanol, e foi deixada para secar à temperatura ambiente. O fluxo de água da amostra foi então medido conforme descrito acima, e o mesmo foi de aproximadamente 2,5 minutos.

20 Exemplo 32

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguada três vezes com água e foi deixada para secar à temperatura ambiente. A amostra de película foi então saturada com uma solução de 20%, em peso, de GMA em metanol e foi irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy). A amostra foi então extra-

ída com MEK e então com água, e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Um pedaço da amostra foi então saturado com uma mistura de 16,7%, em peso, de DETA e 16,7% de JEFFAMINE XTJ-504, em água, a película foi então aquecida em 5 um forno a uma temperatura de 90°C durante 15 minutos. A película foi enxaguada duas vezes com água e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Observou-se que a amostra de película foi prontamente umedecida pela água.

Exemplo 33

10 Uma amostra de película DURAPORE "B" foi tratada essencialmente conforme descrito no exemplo 32. Observou-se que a amostra de película foi prontamente umedecida pela água.

Exemplo 34

15 Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 20%, em peso, de GMA em metanol e foi irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Um pedaço da amostra foi então saturada com uma mistura de 16,7%, em peso, de DETA e 16,7% de JEFFAMINE XTJ-504, em água, e a película foi então colocada em um forno a uma temperatura de 90°C durante 15 minutos. A amostra foi deixada resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual ela foi enxaguada duas vezes com 20 água e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Observou-se que a amostra de película foi prontamente umedecida com 25 água e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Observou-se que a amostra de película foi prontamente umedecida pela água.

Exemplo Comparativo 7

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com DETA. A película foi então aquecida em um forno a uma temperatura de 65°C durante 15 minutos. A amostra de película foi enxaguada duas vezes com água. A amostra de película 5 enxaguada foi deixada para secar à temperatura ambiente. Quando uma gota de água foi depositada na amostra de película, observou-se que a gota não foi absorvida pela película.

Exemplo 35

Uma amostra de uma película EVOH hidrofílica foi 10 saturada com uma solução de 20%, em peso, de APTAC em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguada três vezes com água e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Observou-se que a amostra de película continuou hidrofílica. Uma solução aquosa de 1%, em peso, de corante Ponceau S foi então passada através da película, montando-se a película em um suporte em um frasco de filtro, e usando-se vácuo para puxar a solução de corante através da película. A película 15 foi então exaustivamente lavada com água. A película 20 ficou com uma cor avermelhada depois dessa etapa de lavagem.

Exemplo Comparativo 8

Uma solução aquosa de 1%, em peso, de corante Ponceau S foi passada através de uma película de EVOH, montando-se 25 a película em um suporte em um recipiente de filtro, e usando-se vácuo para puxar a solução de corante através da película. A película foi então exaustivamente lavada com água. A película 20 não ficou vermelha depois dessa etapa de lavagem.

Exemplo 36

Uma amostra de uma película de PES "A", que leva cerca de 8 segundos para se umedecer por completo, foi saturada com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol e 5 foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguado com MEK e foi então deixada para secar à temperatura ambiente. Observou-se que quando uma gota de água foi colocada na amostra de película (com o lado brilhante para baixo - essa película tem 10 lados sob a forma de uma camada de revestimento), a gota foi mais rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) absorvida pela amostra de película.

Exemplo 37

Uma amostra de uma película de PES "B" foi saturada com uma solução de 20%, em peso, de APTAC em metanol e 15 foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguada três vezes com água e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Observou-se que a amostra de película foi prontamente umedecida pela água. Uma solução aquosa de 1%, em peso, de corante Ponceau S foi então passada através da película, montando-se a película em um suporte em um frasco de filtro, e usando-se vácuo para puxar a solução de corante através da película. A película foi então exaustivamente lavada com água. A película ficou com uma cor vermelho claro após essa 20 etapa de lavagem. Se uma amostra de película tem uma camada de revestimento de um lado, a camada de revestimento é colocada virada para baixo no suporte para esses testes.

Exemplo Comparativo 9

Uma solução aquosa de 1%, em peso, de corante Ponceau S foi passada através de uma película PES "B", montando-se a película em um suporte em um recipiente de filtro e usando-se um vácuo para puxar a solução de corante através da película. A película foi então exaustivamente lavada com água. A película não ficou com uma cor vermelha depois dessa etapa de lavagem.

Exemplo 38

10 Uma amostra de uma película NYLAFLO foi saturada com uma solução de 20%, em peso, de APTAC em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguada três vezes com água e foi deixada para secar à temperatura ambiente. Observou-se que a amostra de película foi prontamente umedecida pela água. Uma solução aquosa de 1%, em peso, de corante Ponceau S foi então passada através da película, montando-se a película em um suporte em um frasco de filtro, e usando-se vácuo para puxar a solução de corante através da película. A 15 película foi então exaustivamente lavada com água. A película ficou com uma cor avermelhada depois dessa etapa de lavagem.

20

Exemplo Comparativo 10

Uma solução aquosa de 1%, em peso, de corante Ponceau S foi passada através de uma película NYLAFLO, montando-se a película em um suporte em um recipiente de filtro e usando-se um vácuo para puxar a solução de corante através da película. A película foi então exaustivamente lavada com água. A película ficou com uma cor rosa claro após essa etapa

de lavagem.

Exemplo 39

Uma amostra de uma película TIPS "C" foi saturado com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol e foi 5 então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 10 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguada com metanol e foi então deixada para secar à temperatura ambiente. Observou-se que quando uma gota de água foi colocada na amostra de película, ela foi rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) absorvida pela amostra de película.

Exemplo 40

Uma amostra de película TIPS "C" foi tratada, essencialmente, conforme descrito no Exemplo 39, exceto pelo fato de que a película foi irradiada com uma dose de feixe 15 de elétrons de 20 kilograys (kGy). Observou-se que quando uma gota de água foi colocada na amostra de película, ela foi rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) absorvida pela amostra de película.

Exemplo 41

20 Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 20%, em peso, de SR603 em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguada com metanol e foi então deixada para secar à temperatura ambiente. Essa 25 película foi então saturada com uma solução de 20%, em peso, de AMPS em metanol aquoso e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 30 kilograys (kGy). A película foi então enxaguada com água e foi deixada para secar. Ob-

servou-se que quando uma gota de água foi colocada na amostra de película, ela foi rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) absorvida pela amostra de película. Uma solução aquosa de 1%, em peso, de corante azul de metileno 5 foi então passada através da película, montando-se a película em um suporte em um recipiente de filtro e usando-se um vácuo para puxar a solução de corante através da película. A película foi então exaustivamente lavada com água. A película ficou com uma cor azul após essa etapa de lavagem.

10 Exemplo 42

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 20%, em peso, de SR603 em metanol e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy). A amostra foi então enxaguada com metanol e 15 foi então deixada para secar à temperatura ambiente. Essa película foi então saturada com uma solução de 20%, em peso, de APTAC em metanol aquoso e foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 30 kilograys (kGy). A película foi então enxaguada com água e foi deixada para secar. Ob- 20 servou-se que quando uma gota de água foi colocada na amostra de película, ela foi rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) absorvida pela amostra de película. Uma solução aquosa de 1%, em peso, de corante Ponceau S (um corante vermelho) foi então passada através da película, montando-se 25 a película em um suporte em um recipiente de filtro e usando-se vácuo para puxar a solução de corante através da película. A película foi então exaustivamente lavada com água. A película ficou com uma cor avermelhada depois dessa etapa de

lavagem.

Exemplo 43

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi tratada essencialmente conforme descrito no exemplo 42, exceto pelo 5 fato de que AETAC foi usado no lugar de APTAC. Observou-se que quando uma gota de água foi colocada na amostra de película, ela foi rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) absorvida pela amostra de película. Uma solução aquosa de 1%, em peso, de corante Ponceau S foi então passada através da película, montando-se a película em um suporte em um frasco de filtro, e usando-se vácuo para puxar a solução de corante através da película. A película foi então exaustivamente lavada com água. A película ficou com uma cor avermelhada depois dessa etapa de lavagem.

15 Exemplo 44

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada com uma solução de 20%, em peso, de GMA em metanol e foi irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy). A amostra foi então extraída com MEK e foi deixada 20 para secar à temperatura ambiente. Uma parte ainda hidrofóbica da amostra foi então saturada com uma solução de 20%, em peso, de JEFFAMINE T-5000 em MEK, e a película foi então colocada em um frasco de vidro e o mesmo foi terminada. O frasco contendo a película molhada foi aquecido até uma 25 temperatura de 60°C por 45 minutos. O frasco foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, período após o qual a amostra de película foi removida e foi enxaguada com água e então com 2-propanol e foi deixada para secar. Observou-se

que a amostra de película foi prontamente umedecida pela água.

Exemplo 45

Uma amostra de película PVDF não-tecida, preparada  
5 de acordo com o exemplo preparatório 1, foi saturada com uma  
solução de 20%, em peso, de APTAC em metanol aquoso e foi  
então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 ki-  
lograys (kGy). A amostra foi então lavada com água e foi  
deixada para secar à temperatura ambiente. Uma solução aquo-  
10 sa de 1%, em peso, de corante Ponceau S foi então passada  
através da película, montando-se a película em um suporte em  
um frasco de filtro, e usando-se vácuo para puxar a solução  
de corante através da película. A película não-tecida foi  
então exaustivamente lavada com água. A película ficou com  
15 uma cor avermelhada depois dessa etapa de lavagem.

Exemplo 46

Uma amostra de uma película TIPS "C" foi tratada  
essencialmente conforme descrito no Exemplo 35, exceto pelo  
fato de que a película foi saturado com isopropanol antes de  
20 se passar a solução de corante Ponceau S pela película. De-  
pois que a película foi então exaustivamente purgada com á-  
gua, a película ficou com uma cor rosa.

Exemplo 47

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi saturada  
25 com uma solução de 10%, em peso, de SR344 em metanol e foi  
então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 ki-  
lograys (kGy), da maneira acima descrita. A amostra de pelí-  
cula foi então saturada com uma solução de 20%, em peso, de

GMA em metanol e foi, de novo, irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy), da maneira acima descrita. A amostra de película foi então colocada em uma jarra e imersa em uma solução de 10% de sulfito de sódio, 5 15% de 2-isopropanol e 75% de água. A jarra foi tampada e aquecida até uma temperatura de 80°C por 90 minutos. A jarra foi deixada resfriar até a temperatura ambiente, período a- pós o qual a amostra de película foi removida, foi enxaguada com água e deixada para secar. Observou-se que quando uma 10 gota de água foi colocada na amostra de película, ela foi rapidamente (isto é, quase que instantaneamente) absorvida pela amostra de película. O fluxo de água da amostra foi en- tão medida conforme descrito acima e o mesmo foi de 23 se- gundos. Uma solução aquosa de 1%, em peso, de corante azul 15 de metileno foi então passada através da película, montando- se a película em um suporte em um recipiente de filtro e u- sando-se um vácuo para puxar a solução de corante através da película. A película foi então exaustivamente lavada com á- gua. A película ficou com uma cor azul após essa etapa de 20 lavagem.

Exemplo 48

Em uma caixa de luvas ("glove box") cheia de nitro- gênio, uma amostra de uma película TIPS "D" foi saturada com 2-vinil-4,4-dimetilazolactona (disponível junto à TCI Ameri- 25 ca, Portland, OR, EUA). A película saturada foi transferida para um saco de ZIPLOC que foi então lacrado e removido da caixa de luvas. A amostra de película no saco de ZIPLOC foi então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 40 kilo-

grays (kGy). A amostra de película foi então removida do saco e foi deixada para secar à temperatura ambiente. A amostra de película foi então analisada por IVTF. O espectro infravermelho mostrou picos que indicavam que uma porção de azolactona 5 estava presente sobre a superfície da película.

Exemplo 49

Uma amostra de uma película TIPS "D" foi tratada, essencialmente, conforme descrito no exemplo 48, exceto pelo fato de que metacrilato de 2-isocianatoetil foi usado ao invés de 2-vinil-4,4-dimetilazolactona. A amostra de película 10 foi então analisada por IVTF. O espectro infravermelho mostrou picos que indicavam que grupos isocianatos estavam presentes sobre a superfície da película.

Exemplo 50

15 Uma amostra de uma manta PVDF não-tecida, preparada de acordo com o exemplo Preparatório 2, foi embebida e totalmente saturada com uma solução compreendendo 68% de metanol, 8% de água e 24% de cloreto de (3-acrilamidopropil)trimetil amônio (APTAC disponível junto à Aldrich) e disposto entre camadas de cobertura de 100  $\mu\text{m}$  de espessura de tereftalato de polietileno (PET). A amostra 20 imprensada foi processada através de uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy) (@ 300 kv) e foi mantida fechada durante pelo menos 1 minuto após a irradiação. A combinação 25 foi aberta e a manta tratada foi removida e enxaguada 3 vezes em uma bandeja de água desionizada (DI).

Um teste de funcionalidade foi conduzido colocando-se um disco de 47 mm de dimensão da manta não-tecida tra-

tada em um frasco de 20 ml com 16 ml de uma solução de 0,0032 M de corante Amarelo METANIL (disponível junto à Alfa Aesar (Ward Hill, MA)) e 4 ml de água desionizada. Os frascos foram agitados por oscilação por 12 horas para assegurar 5 que a solução de corante estava em equilíbrio com o disco tratado. O resultado foi uma manta laranja, onde o corante negativo estava ligado à EVOH positivamente carregada enxertada com APTAC, e a solução de corante restante no frasco estava praticamente límpida. O corante estava ligado às fibras de não-tecido enxertadas. A película de controle EVOH sem APTAC enxertado foi testada da mesma maneira. Pouca ou nenhuma ligação ocorreu com base na intensidade da cor do corante restante na solução. O corante ligado não é removido da manta com água.

15 Exemplo 51

Uma amostra de uma manta PVDF não-tecida, preparado de acordo com o Exemplo Preparatório 2, foi enbebida e totalmente saturada com uma solução compreendendo 52% de metanol, 24% de água e 24% de (sal sódico de ácido 2-acrilamido-2-20 metil propanossulfônico (AMPS) e disposto entre camadas de cobertura de 100  $\mu\text{m}$  de espessura de PET. A amostra imprensada foi processada através de uma dose de feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy) (@ 300 kv) e foi mantida fechada durante pelo menos 1 minuto após a irradiação. A combinação foi aberta 25 e a manta tratada foi removida e enxaguada 3 vezes em uma bandeja de água desionizada.

Um teste de funcionalidade foi conduzido colocando-se um disco de 47 mm de dimensão da manta não-tecida tra-

tada em um frasco de 20 ml com 16 ml de uma solução de 0,0032 M de corante vermelho quinaldina (disponível junto à TCI (Tóquio, Japão)) e 4 ml de água desionizada. Os frascos foram agitados por oscilação por 12 horas para assegurar que 5 a solução de corante estava em equilíbrio com o disco tratado. O resultado foi uma manta púrpura onde o corante positivo ficou ligado à EVOH não-tecida negativamente carregada com AMPS enxertado e a solução de corante restante ficou quase limpida. O corante ficou ligado às fibras não-tecidas 10 revestidas. A película de controle EVOH sem AMPS enxertado foi testada da mesma maneira e exibiu pouca ou nenhuma ligação de corante com base na intensidade da cor de corante restante na solução. O corante ligado não é removido da manta com água.

15 Exemplo 52

Uma amostra de uma película TIPS "A" foi usada, exceto pelo fato de que a película foi feita colocando-se o material fundido na roda de fundição de padrão cromado, que 20 foi revestida com uma fina camada de triacetina para diminuir o grau de "esfolamento" que pode ocorrer quando o material fundido é aplicado diretamente na superfície metálica, fazendo com que a superfície do material fundido cristalize mais rápido do que o volume do material fundido (isto é, esfolamento). A espessura da película era de cerca 25 de 56  $\mu\text{m}$ . Uma pequena pele na película pode limitar a quantidade de monômero APTAC que pode ser enxertado antes que a redução no fluxo ocorra.

A película foi saturada com uma solução de 10%, em

peso, de SR344 em metanol, disposta entre camadas de cobertura de 100  $\mu\text{m}$  de espessura de PET, e então irradiada com uma dose de feixe de elétrons de 20 kilograys (kGy), da maneira descrita anteriormente. A amostra imprensada foi aberta após 5 uma espera de pelo menos um minuto e a película foi removida e enxaguada com água desionizada duas vezes (em uma bandeja) e deixada para secar. A amostra de película foi então saturada com uma solução de 24%, em peso, de APTAC (75% de monômero na água) em metanol e foi, de novo, irradiada com uma dose de 10 feixe de elétrons de 40 kilograys (kGy), da maneira descrita anteriormente. A combinação foi aberta após uma espera de pelo menos um minuto e a película foi enxaguada com água desionizada três vezes (em uma bandeja) e foi deixada para secar em ar seco.

15 Um teste de funcionalidade foi conduzido colocando-se um disco de 47 mm de dimensão da manta PVDF tratada em um frasco de 8 ml com 5 ml de uma solução de 0,0016 M de corante Amarelo METANIL (disponível junto à Alfa Aesar (Ward Hill, MA)) e 3 ml de água desionizada. O frasco foi agitado por oscilação por 12 horas para se assegurar que a solução de corante ficasse em equilíbrio com o disco tratado. O resultado foi uma película (originalmente azul) tingida de verde, onde o corante negativo ficou ligado à película PVDF positivamente carregada enxertada com APTAC e a solução de corante ficou 20 quase limpida. O corante ficou ligado à membrana e não saiu 25 com água.

Enquanto a relatório descritivo foi descrito em detalhes, em relação a modalidades específicas aqui descri-

tas, seria apreciável que os versados na técnica, ao tentar chegar num entendimento dos exemplos anteriormente mencionados, pudessesem prontamente conceber alterações para, variações de, e equivalentes a essas modalidades. Conseqüentemente, o escopo da presente invenção deve ser avaliado conforme as reivindicações anexas e quaisquer equivalentes aqui citados.

REIVINDICAÇÕES:

1. Método para fabricação de um substrato funcionalizado, o método **CARACTERIZADO** por compreender as etapas de:

5 fornecimento de um substrato de base porosa com superfícies intersticial e externa;

embebedamento do substrato de base porosa com uma primeira solução para formar um substrato de base porosa embebido, com a primeira solução compreendendo pelo menos 10 um monômero de enxerto com (a) um grupo polimerizável de radicais livres e (b) um grupo funcional adicional compreendendo um grupo etilénicamente insaturado, um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo iônico, um grupo óxido de alquíleno, ou uma combinação dos mesmos;

15 exposição do substrato de base porosa embebido a uma quantidade controlada de radiação por feixe de elétrons de modo a formar um primeiro substrato funcionalizado compreendendo uma espécies enxertadas ligadas às superfícies do substrato de base porosa, sendo que pelo menos uma das espécies enxertadas compreende o grupo funcional adicional.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o substrato de base porosa é hidrofóbico e o substrato funcionalizado é hidrofílico.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, 25 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o monômero de enxerto compreende um di(metacrilato) de polialquíleno glicol.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** adicionalmente por compreender as etapas de:

embebimento do primeiro substrato funcionalizado com uma segunda solução para formar um primeiro substrato funcionalizado embebido, com a segunda solução compreendendo pelo menos um monômero de enxerto com (a) um grupo polimerizável de radicais livres e (b) um segundo grupo funcional adicional compreendendo um grupo etilénicamente insaturado, um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo iônico, um grupo óxido de alquíleno, ou uma combinação dos mesmos;

exposição do primeiro substrato funcionalizado embebido a uma quantidade controlada de radiação por feixe de elétrons de modo a formar um segundo substrato funcionalizado compreendendo uma espécies enxertadas ligadas às superfícies do substrato de base porosa, sendo que pelo menos uma das espécies enxertadas compreende um segundo grupo funcional adicional.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos uma dentre a primeira ou segunda soluções compreende um di(met)acrilato de polialquíleno glicol e pelo menos uma dentre a primeira ou 20 segunda soluções compreende um (met)acrilato de glicidila, um (met)acrilato de isocianato alquila, ou uma azolactona de vinala.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** adicionalmente por compreender as etapas de:

25 embebimento do primeiro substrato funcionalizado com uma segunda solução, para formar um primeiro substrato funcionalizado embebido, com a segunda solução compreendendo pelo menos um composto nucleofílico compreendendo pelo menos

um grupo nucleofílico;

exposição do primeiro substrato funcionalizado embebido a uma quantidade controlada de calor, de modo a reagir o composto nucleofílico com o grupo epóxi, o grupo 5 azolactona, o grupo isocianato, ou uma combinação dos mesmos.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto nucleofílico compreende pelo menos dois grupos amino primários e um grupo 10 óxido de polialquíleno.

8. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** adicionalmente por compreender as etapas de:

embebimento do segundo substrato funcionalizado com uma terceira solução, para formar um segundo substrato 15 funcionalizado embebido, com a terceira solução compreendendo pelo menos um composto nucleofílico compreendendo pelo menos um grupo nucleofílico;

exposição do segundo substrato funcionalizado embebido a uma quantidade controlada de calor de modo a reagir 20 o composto nucleofílico com o grupo epóxi, o grupo azolactona, o grupo isocianato, ou uma combinação dos mesmos.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o substrato de base porosa é uma membrana microporosa hidrofóbica com um tamanho médio 25 inicial de poro inicial e o substrato funcionalizado é uma membrana microporosa hidrofílica com um tamanho médio final de poro final que é maior que o tamanho médio inicial de poro inicial do substrato de base porosa.

10. Método para fabricação de um substrato funcionalizado, o método **CARACTERIZADO** por compreender as etapas de:

5 fornecimento de um substrato de base porosa com superfícies intersticial e externa;

embebedamento do substrato de base porosa com uma primeira solução para formar um substrato de base porosa embebido, com a primeira solução compreendendo pelo menos 10 um monômero de enxerto com (a) um grupo polimerizável de radicais livres e (b) um grupo funcional adicional compreendendo um grupo etilénicamente insaturado, um grupo epóxi, um grupo azolactona, um grupo iônico, um grupo óxido de alquileno, ou uma combinação dos mesmos;

15 posicionamento do substrato de base porosa embebido entre uma camada de suporte removível e uma camada de revestimento removível, para formar uma estrutura multicamada;

20 exposição da estrutura multicamada a uma quantidade controlada de radiação por feixe de elétrons de modo a formar um substrato funcionalizado posicionado entre a camada de suporte removível e a camada de revestimento removível, com o substrato funcionalizado compreendendo uma espécies enxertadas ligadas às superfícies do substrato de base porosa, sendo que pelo menos uma espécie enxertada compreende o grupo funcional adicional; e

25 remoção da camada de suporte e das camadas de cobertura revestimento da estrutura multicamada.

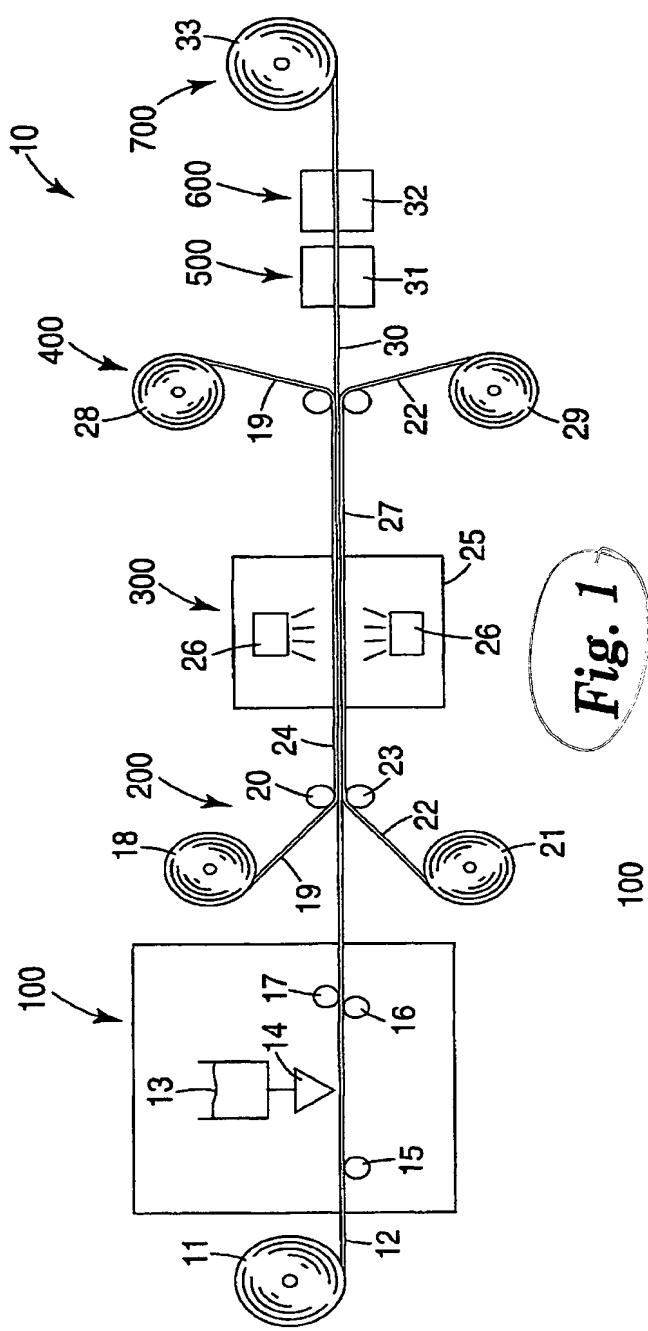


Fig. 1

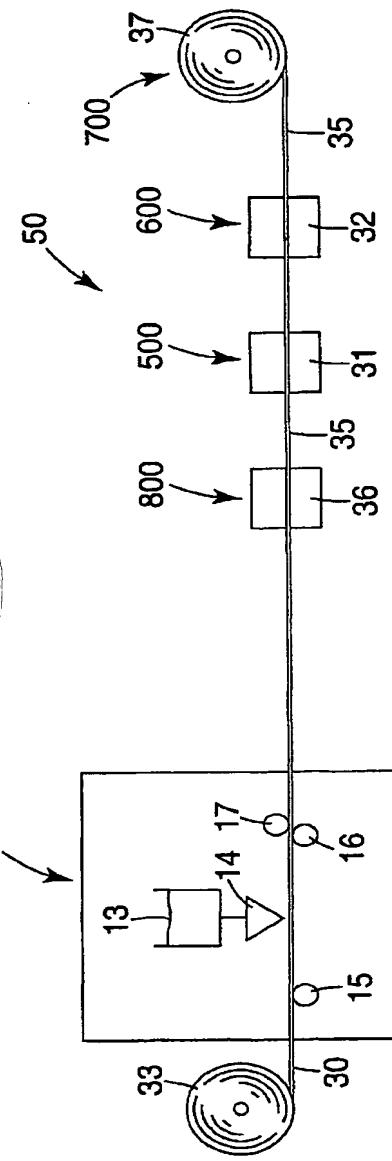


Fig. 2

PI 0620837-1

RESUMO

"MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE SUBSTRATOS  
FUNCIONALIZADOS"

Substratos funcionalizados, métodos de fabricação  
5 de substratos funcionalizados e métodos para uso de substratos funcionalizados são apresentados.