

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 064**

51 Int. Cl.:

D01F 6/94	(2006.01)
D01F 8/00	(2006.01)
D01D 5/00	(2006.01)
D04H 1/728	(2012.01)
C08G 12/00	(2006.01)
B01D 39/16	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2012 PCT/US2012/056545**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13044014**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2012 E 12833177 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024 EP 2758569**

54 Título: **Fibras fabricadas con polímeros solubles**

30 Prioridad:
21.09.2011 US 201161537171 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2024

73 Titular/es:
**DONALDSON COMPANY, INC. (100.0%)
1400 West 94th Street
Bloomington, MN 55431, US**

72 Inventor/es:
**SHENOY, SURESH, L. y
WEIK, THOMAS, M.**

74 Agente/Representante:
GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 990 064 T3

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

DESCRIPCIÓN

Fibras fabricadas con polímeros solubles

Antecedentes de la divulgación

5 Se han utilizado tecnologías recientes para formar capas de fibra fina. Las tecnologías de fibra fina que contemplan materiales poliméricos mezclados o combinados con una variedad de otras sustancias se desvelan, por ejemplo, en Chung et al., U.S. Pat. Núm. 6.743.273. Estas fibras han encontrado aceptación comercial en determinadas aplicaciones de filtración en las que se forma una capa de fibra fina sobre un sustrato de filtración. Ciertas de las fibras desveladas comprenden un núcleo axial que comprende una fase que comprende materiales poliméricos. Rodeando el núcleo axial puede encontrarse una capa de un material de revestimiento tal como un oligómero fenólico o un componente de fluoropolímero.

En la formación de estas fibras, se forma una solución del polímero y el aditivo por medio de procesos de fusión o electrohilado para formar la fibra. En determinados procesos de fabricación de fibras, se desean disolventes seguros y fáciles de usar en aplicaciones industriales. Las fibras formadas con este tipo de disolventes a menudo deben sobrevivir y funcionar bien en una amplia variedad de entornos.

15 El documento WO 2008/143100 describe fibras formadas a partir de una combinación de resina resole y un polímero que posee una propiedad adhesiva.

El documento GB 1 376 756 describe filamentos que comprenden una resina novolac curada en combinación con una resina termoplástica, en la que la resina termoplástica es preferentemente dispersable en la resina novolac.

20 El documento US 2001/049421 se relaciona con fibras de melamina termoestables que se modifican mediante el uso de cantidades relativamente bajas de polímero termoplástico.

Sumario

La presente invención se describe en las reivindicaciones 1 a 15 adjuntas.

25 Se forma un material de fibra único mezclando o mezclando un material polimérico con una composición aldehídica resinosa. La composición aldehídica resinosa es una que puede auto-reticularse y el polímero es uno que no es reactivo con la composición aldehídica resinosa.

En ciertas realizaciones, cuando se forma una fibra, la mezcla o combinación de material polimérico no reactivo y composición aldehídica resinosa forma una mezcla uniforme (es decir, homogénea) de los dos componentes en una morfología de red semi-interpenetrante.

30 En ciertas realizaciones, cuando se forma una fibra, la mezcla o combinación de material polimérico no reactivo y composición aldehídica resinosa, en proporciones adecuadas, forma preferentemente al menos dos fases (por ejemplo, concéntricas o coaxiales). La primera fase es un núcleo interno o fase polimérica axial que incluye el material polimérico como material predominante. En la presente memoria descriptiva, "núcleo interno", "fase de núcleo", "primera fase" y "fase axial" se utilizan indistintamente. La primera fase de núcleo está rodeada por una segunda fase (de revestimiento) que incluye la composición aldehídica resinosa como material predominante.

35 De este modo, la presente divulgación proporciona una fibra fina que comprende una fase de núcleo y una fase de recubrimiento, en la que la fase de núcleo comprende un polímero y la fase de revestimiento comprende una composición aldehídica resinosa.

40 Con el uso de proporciones adecuadas de material polimérico y composición aldehídica resinosa en la formación de la fibra, en algunas realizaciones, la fibra comprende tres fases. En esta realización, una fase polimérica axial interna incluye el material polimérico como material predominante o cantidad mayor, con una composición aldehídica resinosa auto-reticulada insignificante (si está presente, sólo lo está en una fase menor). Rodeando la fase polimérica axial interna hay una segunda fase (es decir, una capa de transición o fase de transición) que comprende una mezcla del material polimérico y un aldehído resinoso auto-reticulado (típicamente, hay cantidades equivalentes de polímero y aldehído resinoso presentes en esta fase de transición). La fibra contiene además una tercera fase exterior (es decir, el revestimiento más externo) que comprende aldehído resinoso como componente predominante o principal.

45 De este modo, la presente divulgación también proporciona una fibra fina que comprende una fase de núcleo y una fase de revestimiento coaxial; en la que la fase de núcleo comprende un polímero no reactivo y la fase de revestimiento comprende una composición resinosa de melamina-aldehído; en la que una porción insignificante del polímero no reactivo está reticulada por la composición resinosa de melamina-aldehído; y además en la que la fibra fina se prepara a partir de una composición resinosa de melamina-aldehído en una cantidad superior a 20 partes en peso por 100 partes en peso del polímero no reactivo.

En este caso, una fibra "fina" tiene un diámetro medio de fibra no superior a 5 micras.

La fibra de la presente divulgación se prepara preferentemente a partir de una composición aldehídica resinosa que comprende grupos alcoxi y otros grupos capaces de autoentrecruzarse (por ejemplo, por condensación) y un polímero no reactivo, en el que la proporción en peso de la composición aldehídica resinosa con respecto al polímero es preferentemente superior a 20: 100.

5 En estas realizaciones, una capa de fibras finas puede fabricarse formando una pluralidad de fibras finas sobre un sustrato de filtración, formando de este modo un medio filtrante. A continuación, el medio filtrante (es decir, la capa de fibras finas más el sustrato de filtración) puede fabricarse en elementos filtrantes (es decir, elementos de filtración), incluidos, por ejemplo, filtros planos, filtros de cartucho u otros componentes de filtración.

10 Los términos "comprende" y sus variaciones no tienen un significado limitativo cuando estos términos aparecen en la descripción y las reivindicaciones.

Las palabras "preferente" y "preferentemente" se refieren a realizaciones de la divulgación que pueden proporcionar ciertas ventajas, en determinadas circunstancias. Sin embargo, también pueden preferirse otras formas de realización, en las mismas circunstancias o en otras. Además, la recitación de una o más realizaciones preferentes no implica que otras realizaciones no sean útiles, y no pretende excluir otras realizaciones del alcance de la divulgación.

15 En la presente solicitud, términos como "un", "una", "la" y "el" no pretenden referirse únicamente a una entidad singular, sino que incluyen la clase general de la que puede utilizarse un ejemplo específico a título ilustrativo. Los términos "un", "una", "la" y "el" se utilizan indistintamente con el término "al menos uno"

Las frases "al menos uno de" y "comprende al menos uno de" seguidas de una lista se refieren a cualquiera de los elementos de la lista y a cualquier combinación de dos o más elementos de la lista.

20 Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "o" se emplea generalmente en su sentido habitual, incluyendo "y/o", a menos que el contenido dicte claramente lo contrario. El término "y/o" significa uno o todos los elementos enumerados o una combinación de dos o más de los elementos enumerados.

También en la presente memoria descriptiva, todos los números se suponen modificados por el término "aproximadamente" y preferentemente por el término "exactamente" Tal como se utiliza en la presente memoria
25 descriptiva en relación con una magnitud medida, el término "aproximadamente" se relaciona con la variación de la magnitud medida que cabría esperar de un artesano experto que realizara la medición con un nivel de cuidado acorde con el objetivo de la medición y la precisión del equipo de medición utilizado.

El sumario anterior de la presente divulgación no pretende describir cada realización desvelada o cada implementación de la presente divulgación. La descripción que sigue ejemplifica más particularmente realizaciones ilustrativas. En
30 varios lugares de la aplicación, se ofrece orientación por medio de listas de ejemplos, que pueden utilizarse en diversas combinaciones. En cada caso, la lista recitada sirve sólo como grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

Dibujos

35 La divulgación puede entenderse más completamente en relación con los siguientes dibujos, en los que las Figuras 1 a 5 comprenden datos y resultados de pruebas que demuestran la estructura y naturaleza de los materiales de fibra fina fabricados a partir de una mezcla o combinación de material polimérico y composición aldehídica resinosa.

Figura 1: Comparación de la morfología de la fibra para los Ejemplos de Referencia 2 y 4, el Ejemplo 5 (control) y el Ejemplo 3.

Figura 2: (a) Ensayo de inmersión en etanol durante 1 min; (b) Ensayo de inmersión en agua a 140 °F durante 5 min.

40 Figura 3: Imágenes SEM de los medios filtrantes tras la prueba de inmersión en etanol durante 1 minuto. Las imágenes indicadas con a, b, c, d, e corresponden a muestras "tal cual" de composiciones de nanofibras. Las imágenes indicadas con a', b', c', d', e' corresponden a muestras "post remojo en etanol".

Figura 4: Trazados de perfiles de especies atómicas (C1s (C_P4VP y HM 2608), N1s y O1s) obtenidos para la resina P4VP/melamina por medio de pulverización catódica con pistola de iones C60.

45 Figura 5: Representación pictórica de la sección transversal de la fibra basada en los resultados de ESCA/C60 para P4VP:ME en proporciones de peso de (a) 1:0,2, 1:0,4 y 1:0,6, y (b) 1:0,8 respectivamente.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

Las redes poliméricas se han fabricado por electrohilado, hilado en fusión, hilado por extrusión en fusión, procesamiento por tendido en aire o procesamiento por tendido en húmedo. La eficacia de filtración de dichos filtros
50 es característica de los medios de filtración y está relacionada con la fracción de partículas eliminada de la corriente de fluido móvil. La eficiencia se mide normalmente por medio de un protocolo de prueba establecido, un ejemplo del cual se define en las patentes que se enumeran a continuación. Las tecnologías de fibras finas que contemplan materiales poliméricos mezclados o combinados con una variedad de otras sustancias se desvelan en Chung et al., patente estadounidense Núm. 6.743.273; Chung et al., patente estadounidense Núm. 6.924.028; Chung et al.,
55 al, Patente estadounidense Núm. 6.955.775; Chung et al., patente estadounidense Núm. 7.070.640; Chung et al.,

patente estadounidense Núm. 7.090.715; Chung et al., publicación de patente estadounidense Núm. 2003/0106294; Barris et al., patente estadounidense Núm. 6.800.117; y Gillingham et al., patente estadounidense Núm. 6.673.136. Además, en Ferrer et al., Patente de EE.UU. Núm. 7.641.055, se fabrica un material polimérico insoluble en agua y de alta resistencia mezclando o combinando un polímero de polisulfona con un polímero de polivinilpirrolidona, lo que da como resultado una aleación polimérica monofásica utilizada en materiales de fibra fina de electrohilado. Si bien los materiales de fibra fina comentados anteriormente tienen un rendimiento adecuado para una serie de usos finales de filtración, en aplicaciones con intervalos extremos de temperatura, en los que se requiere estabilidad mecánica, siempre se pueden realizar mejoras en las propiedades de las fibras.

Las fibras de la presente divulgación, tal como se definen en la reivindicación 2, se fabrican combinando un material polimérico formador de fibras y una composición aldehídica resinosa que incluye grupos reactivos para la auto-reticulación, tal como una resina reactiva de melamina-formaldehído. En este contexto, "reactivo" significa que la resina incluye uno o más grupos funcionales capaces de autoentrecruzarse pero que no reaccionan con uno o más polímeros utilizados en la fabricación de las fibras finas. En la presente memoria descriptiva, "resina" o "resinoso" se relaciona con monómeros, oligómeros y/o polímeros, particularmente de una naturaleza que puede migrar a la superficie de una fibra fina. En la presente memoria descriptiva, el término "composición aldehídica resinosa" se relaciona tanto con el material de partida como al material de las fibras finales. Se entenderá que en las fibras finales, al menos porciones de la composición aldehídica resinosa participarán en el autoentrecruzamiento.

Estos componentes pueden combinarse en forma de solución o fundido. En ciertas realizaciones, las fibras finas son electrohiladas a partir de una solución o dispersión. Así, los materiales poliméricos y las composiciones aldehídicas resinosa (por ejemplo, melamina-aldehído) son dispersables o solubles en al menos un disolvente común o mezcla de disolventes adecuados para el electrohilado.

En referencia a la figura 5, a medida que se forma la fibra 100/102, la composición aldehídica resinosa forma preferentemente al menos una capa concéntrica exterior (es decir, fase), tal como una segunda fase de revestimiento 22 (fibra 102) que comprende predominantemente la composición aldehídica resinosa (por ejemplo, melamina-aldehído), o dos capas concéntricas exteriores (es decir, fases) tal como una segunda fase de revestimiento 20 (fibra 100) que comprende una mezcla del material polimérico y una composición aldehídica resinosa, y una tercera fase exterior (fase más externa) 30 (fibra 100) que comprende predominantemente la composición aldehídica resinosa. Es decir, la composición aldehídica resinosa puede migrar a la superficie para formar una fibra bifásica (fibra 102) o una fibra trifásica (fibra 100), en la que el núcleo 10 (fibra 100) o 12 (fibra 102) comprende principalmente el material polimérico (por ejemplo, poli(4-vinilpiridina) también denominado P4VP).

En este contexto, "predominantemente" significa que el material referenciado está presente en una región particular (por ejemplo, revestimiento, capa o fase) en una cantidad mayoritaria (es decir, superior al 50% en peso) del material en esa región.

Preferentemente, la fibra fina de la presente divulgación se prepara a partir de una composición aldehídica resinosa auto-reticulable que comprende grupos reactivos (preferentemente, grupos alcoxi) y un polímero que no comprende grupos reactivos o que contiene una cantidad reducida de los mismos (es decir, grupos capaces de reaccionar con los grupos reactivos de la composición aldehídica resinosa), en la que la relación en peso entre el aldehído resinoso auto-reticulable y el polímero no reactivo es al menos (preferentemente, mayor que) 20:100 (es decir, 20 partes de composición aldehídica resinosa por 100 partes de polímero no reactivo). Más preferentemente, la proporción en peso de la composición aldehídica resinosa auto-reticulable con respecto al polímero no reactivo es superior a 40:100. Aún más preferentemente, la proporción en peso de la composición aldehídica resinosa auto-reticulable con respecto al polímero no reactivo es superior a 60:100.

Preferentemente, la proporción en peso de la composición aldehídica resinosa auto-reticulable con respecto al polímero no reactivo no es superior a 300:100. Más preferentemente, la proporción en peso de la composición aldehídica resinosa auto-reticulable con respecto al polímero no reactivo no es superior a 250:100 aproximadamente. Aún más preferentemente, la proporción en peso de la composición aldehídica resinosa auto-reticulable con respecto al polímero no reactivo no es superior a 210:100.

En ciertas realizaciones, el uso de una proporción en peso de la composición aldehídica resinosa con respecto al polímero superior a 40:100, da como resultado una estructura de tipo polímero/semi-red interpenetrante en la que la red interpenetrante es el aldehído resinoso auto-reticulado. Esto proporciona propiedades mejoradas, tales como la resistencia a la humedad, a las fibras finas y capas de fibras finas de la invención, en relación con las fibras y capas de fibras disponibles comercialmente.

Las composiciones aldehídicas resinosa adecuadas incluyen uno o más grupos reactivos que son capaces de autoentrecruzarse en un proceso de fabricación de fibras como el descrito en la presente memoria descriptiva. Dichos grupos reactivos incluyen grupos alcoxi, así como grupos hidroxilo, ácido carboxílico y/o -NH. Las composiciones aldehídicas resinosa ejemplares son resinas sintéticas fabricadas tratando diversos aldehídos con un reactivo en condiciones de reacción de condensación. Entre estos reactivos se encuentran el fenol, la urea, la anilina, la benzoguanamina, el glicoluril y la melamina. Las composiciones aldehídicas resinosa útiles incluyen agentes basados en aldehídos que pueden utilizarse en reacciones de autoentrecruzamiento. Las composiciones aldehídicas resinosa

son típicamente no volátiles. Las composiciones aldehydicas resinosas también deben ser solubles en un disolvente elegido para el material polimérico a procesar, por ejemplo en electrohilado. Las composiciones aldehydicas resinosas útiles como agentes reticulantes incluyen, un producto de condensación de urea y un aldehído, un producto de condensación de fenol y un aldehído, o un producto de condensación de melamina y un aldehído. Una clase útil de resinas reticulantes incluye resinas basadas en compuestos nitrogenados como la melamina, la urea, la benzoguanamina, el glicoluril y otras resinas similares fabricadas por reacción de un aldehído con un compuesto nitrogenado. Dichas resinas autoreticulantes son solubles en disolventes de proceso y poseen reactividad con diversas especies poliméricas.

Las composiciones aldehydicas resinosas útiles (por ejemplo, composiciones de melamina-aldehído) incluyen agentes reticulantes, y opcionalmente otros componentes de resina no reactivos estables a temperatura ambiente, que pueden combinarse en forma de solución o fundido con una variedad de materiales poliméricos. La melamina forma composiciones resinosas con una variedad de otros co-reactivos.

Las composiciones de melamina-aldehído útiles incluyen productos de melamina-aldehído formados generalmente por la reacción entre la melamina y un compuesto aldehído. Entre los compuestos aldehydicos útiles se encuentran los alcanos C_{1-6} , incluidos el formaldehído, el acetaldehído, el butiraldehído, el isobutiraldehído y similares. Si se desea, pueden utilizarse mezclas de dichos aldehídos. Las resinas de melamina-aldehído, y otras composiciones aldehydicas resinosas adecuadas, incluyen componentes que tienen al menos dos grupos alcoxi por molécula. Los melaminoaldehídos típicos parcial o totalmente reaccionados tienen de 3 a 6, o de 4 a 6, grupos alcoxi por molécula.

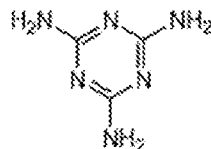
En ciertas realizaciones, la composición aldehydica resinosa comprende un producto de condensación de urea y un aldehído, un producto de condensación de fenol y un aldehído, un producto de condensación de melamina y un aldehído, o una mezcla de los mismos. En ciertas realizaciones, la composición aldehydica resinosa comprende un producto de condensación de benzoguanamina y un aldehído, un producto de condensación de glicoluril y un aldehído, o una mezcla de los mismos.

Las composiciones aldehydicas resinosas útiles (por ejemplo, composiciones de melamina-aldehído) incluyen compuestos y mezclas de los mismos que incluyen: melamina parcialmente metilada; melamina metilada de alta imino; melamina de éter mixto de alta imino; melamina n-butilada de alta imino y parcialmente n-butilada; melamina parcialmente iso-butilada; urea parcialmente n-butilada; urea parcialmente iso-butilada; glicoluril; resinas de melamina metoximetilmetilol; entre otras que se auto-reticulan.

Varias composiciones de melamina que se auto-reticulan se venden bajo los nombres comerciales CYMEL disponibles desde Cytec Industries de West Paterson, NJ, donde tales composiciones incluyen, por ejemplo, CYMEL 3745, CYMEL MM-100, CYMEL 3749, CYMEL 323, CYMEL 325, CYMEL 327, CYMEL 328, CYMEL 370, CYMEL 373, CYMEL 385, CYMEL 1158, CYMEL 1172, CYMEL UM-15, CYMEL U-64, CYMEL U-65, CYMEL U-21-571, CYMEL U-93-210, CYMEL U-216-10-LF, CYMEL U-227-8, CYMEL U-1050-10, CYMEL U-1052-8, CYMEL U-1054, CYMEL UB-25-BE, CYMEL UB-30-B, CYMEL U-662, CYMEL U-663, CYMEL U-1051, CYMEL UI-19-1, CYMEL UI-21E, CYMEL UI-27-EI, CYMEL UI-38-I, y similares; y diversas composiciones de melamina vendidas bajo el nombre comercial LUWIPAL y disponibles desde el BASF AG de Ludwigshafen, Alemania, en el que tales composiciones incluyen, por ejemplo, LUWIPAL LR 8955, LUWIPAL LR 8968, y LUWIPAL LR 8984. Estas resinas también están disponibles desde INEOS Melamines Inc. y se venden bajo los nombres comerciales RESIMENE (por ejemplo, RESIMENE HM2608), MAPRENAL y MADURIT. La condición principal de este tipo de material es su capacidad para autocondensarse (es decir, autoentrecruzarse). Si se desea, pueden utilizarse diversas combinaciones de composiciones aldehydicas resinosas; sin embargo, dichas combinaciones incluirán al menos un componente aldehídico auto-reticulante.

En muchas realizaciones preferentes, se utiliza una resina de melamina-formaldehído (a veces denominada en la presente memoria descriptiva simplemente composición de "melamina" o resina de "melamina"). Por resinas de melamina-formaldehído se entiende una resina a base de melamina que tiene dos o más (al menos dos) grupos funcionales alcoxi (metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, etc.) por molécula de melamina. Además de los grupos funcionales alcoxi, las resinas de melamina-formaldehído incluyen grupos funcionales imina (-NH-), ácido carboxílico (-C(O)OH) o hidroxilo (-OH), o combinaciones de los mismos, para impartir la capacidad de autoreticulación. Dependiendo de los grupos funcionales de las resinas de melamina formaldehído, las resinas no reticuladas pueden ser tanto solubles como insolubles en agua, o solubles en disolventes orgánicos tales como alcoholes, hidrocarburos (tolueno, xileno, etc.) u otros, o una mezcla de estos disolventes.

Las resinas de melamina-formaldehído se fabrican a partir de la reacción del formaldehído con la melamina. La melamina (fórmula química $C_3H_6N_6$) y el formaldehído (fórmula química CH_2O) tienen las siguientes estructuras:

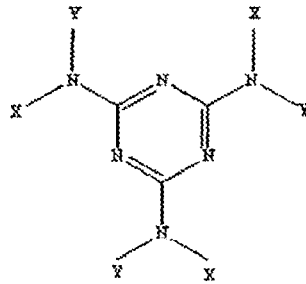


Melamina



Formaldehído

en las que la melamina es 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina; o 2,4,6-triamino-s-triazina; o cianuro triamida. En la estructura I se muestra una estructura representativa de la resina de melamina-formaldehído:



5 en el que en el compuesto I, cada X y cada Y es independientemente H, $-(CH_2)_x-O-R$ (R = H o (C1-C4)alquilo y $x = 1-4$), $o-(CH_2)_y-C(O)OH$ ($y = 1-4$), y además al menos dos de los grupos X e Y son $-(CH_2)_x-O-R$ (R = (C1-C4)alquilo y $x = 1-4$), y al menos uno de los grupos X e Y es H, $-(CH_2)_x-OH$ ($x = 1-4$), y/o $-(CH_2)_y-C(O)OH$ ($y = 1-4$). Preferentemente, si el compuesto tiene dos o tres grupos $-(CH_2)_x-O-R$ (R = C1-C4 alquilo y $x = 1-4$), no están en el mismo sustituyente de nitrógeno.

10 En las fibras de la divulgación, la composición aldehídica resinosa auto-reticulable de la divulgación se combina con un material polimérico que comprende un polímero o una mezcla o combinación de polímeros. El polímero o la mezcla o combinación de polímeros se selecciona de forma que pueda combinarse con la composición aldehídica resinosa en una solución o dispersión o en la masa fundida. La combinación de material polimérico y composición aldehídica resinosa, en determinadas realizaciones, debe ser sustancialmente estable en la masa fundida o en forma de solución o dispersión durante un tiempo suficiente para que pueda formarse la fibra.

15 El polímero o la mezcla o combinación de polímeros debe incluir al menos un polímero formador de fibras y no debe incluir, o debe incluir muy pocos, grupos reactivos capaces de ser reticulados por la composición aldehídica resinosa. Entre los grupos reactivos poliméricos ejemplares que no deben estar presentes se incluyen los grupos de hidrógeno activo. Los grupos hidrógeno activos incluyen, entre otros, los grupos tiol (-SH), hidroxilo (-OH), carboxilato (-CO₂H), amido (-C(O)-NH- o C(O)-NH₂), amino (-NH₂) o imino (-NH-), y anhídrido (-COO)₂R (tras hidrólisis).

20 Los materiales poliméricos adecuados para su uso en las composiciones poliméricas de la divulgación incluyen tanto materiales poliméricos de adición como materiales poliméricos de condensación que son polímeros no reactivos. En este contexto, "no reactivo" se define como incapaz de reticularse con la composición aldehídica resinosa utilizada (en comparación con los polímeros reactivos (p. ej., nailon), tal como se describe en la solicitud co-pendiente titulada FINE FIBERS MADE FROM POLYMER CROSSLINKED WITH RESINOUS ALDEHYDE COMPOSITION, Attorney Docket No. 444.00010101, presentada en la misma fecha que la presente). Por ejemplo, pueden utilizarse materiales poliméricos tales como muchas poliolefinas, cloruro de polivinilo y otros materiales similares, en los que dichos polímeros no tienen grupos que puedan reticularse con la composición aldehídica resinosa. Otros polímeros no reactivos incluyen poliacetales, poliésteres, sulfuros de polialquileno, óxidos de poliarileno, polisulfonas, polímeros de polisulfona modificados (por ejemplo, poliéter), poli(vinilpiridina) tales como poli(4-vinilpiridina), y similares. Entre los materiales preferentes dentro de estas clases genéricas se incluyen el polietileno, el polipropileno, el poli(cloruro de vinilo), el poli(metacrilato de metilo) (y otras resinas acrílicas), el poliestireno y sus copolímeros (incluidos los copolímeros en bloque tipo ABA), el poli(fluoruro de vinilideno), el poli(cloruro de vinilideno), las mezclas, las combinaciones o las aleaciones. Ejemplos de copolímeros en bloque útiles son los copolímeros de tipo ABA (por ejemplo, estireno-EP-estireno) (en el que "EP" se relaciona con etileno-propileno) o AB (por ejemplo, estireno-EP), KRATON estireno-butadieno y estireno-b-butadieno hidrogenado (etileno propileno), disponibles en Kraton Polymers U.S. LLC de Houston, TX; y SYMPATEX poliéster-b-óxido de etileno, disponible en SympaTex Technologies Inc. de Hampton, NH. Si se desea, pueden utilizarse diversas combinaciones de polímeros no reactivos.

40 Los polímeros de adición no reactivos como el poli(fluoruro de vinilideno), el poliestireno sindiotáctico, los copolímeros de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno, el acetato de polivinilo, los polímeros de adición amorfos tales como el poliestireno el poli(cloruro de vinilo) y sus diversos copolímeros, y el poli(metacrilato de metilo) y sus diversos copolímeros pueden hilarse en disolución con relativa facilidad porque son solubles o dispersables en diversos disolventes y mezclas de disolventes a bajas presiones y temperaturas. Sin embargo, los polímeros altamente cristalinos, como el polietileno y el polipropileno, suelen requerir disolventes o mezclas de disolventes a alta temperatura y alta presión para poder hilarlos en disolución. Por lo tanto, la hilatura en disolución del polietileno y el polipropileno es muy difícil

50 Si se desea, y dependiendo de la composición aldehídica resinosa, por ejemplo, la reacción de autoentrecruzamiento en la presente memoria descriptiva descrita puede necesitar un catalizador ácido fuerte, tal como un ácido sulfónico, como el ácido para-tolueno sulfónico. En ciertas realizaciones, un catalizador tal como un catalizador ácido se utiliza preferentemente en una cantidad de al menos 4 % en peso, basado en sólidos de polímero, para mejorar la velocidad de auto-reticulación. Típicamente, no se utiliza más de un 10 % en peso de catalizador, tal como un catalizador ácido, en la reacción de autoentrecruzamiento de la presente divulgación.

Si se desea, las fibras finas formadas a partir de la reacción de autoentrecruzamiento de un aldehído resinoso en presencia de un material polimérico no reactivo, como se describe en la presente memoria descriptiva, pueden mejorarse, por ejemplo, con respecto a la velocidad y el alcance del autoentrecruzamiento, exponiendo las fibras finas a un tratamiento térmico. Dicho tratamiento térmico incluye típicamente una temperatura de al menos 80°C, al menos 100°C, o al menos 120°C, y típicamente no superior a 150°C, durante típicamente al menos 5 segundos, y típicamente no superior a 10 minutos.

Un aspecto de la divulgación es la utilidad de tales materiales de fibra (preferentemente, fibra fina) cuando se forman en una estructura de filtro tal como un medio filtrante. En una estructura de este tipo, los materiales de fibra fina de la divulgación se forman sobre un sustrato filtrante (es decir, un sustrato de filtración) y se adhieren a él. Como sustrato filtrante pueden utilizarse sustratos de fibra natural y de fibra sintética. Algunos ejemplos son los soportes o tejidos hilados o fundidos, los tejidos y no tejidos de fibras sintéticas, los materiales celulósicos y las fibras de vidrio. Otros ejemplos de sustratos filtrantes son los materiales plásticos en forma de malla, tanto extruidos como perforados, así como las membranas de ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF) de polímeros orgánicos. Ejemplos de no tejidos sintéticos incluyen no tejidos de poliéster, no tejidos de poliolefina (por ejemplo, polipropileno), o no tejidos mezclados de los mismos. Los sustratos en forma de lámina (por ejemplo, telas no tejidas celulósicas o sintéticas) son la forma típica de los sustratos filtrantes. La forma y estructura del material filtrante, sin embargo, suele ser seleccionada por el ingeniero de diseño y depende de la aplicación de filtración concreta.

Una construcción de medio filtrante de acuerdo con la presente divulgación puede incluir una capa de material fibroso espeso permeable (es decir, medio o sustrato) que tiene una primera superficie. Una primera capa de medios fibrosos finos se dispone preferentemente sobre la primera superficie de la capa de medios fibrosos espesos permeables.

Preferentemente, la capa de material fibroso espeso permeable comprende fibras que tienen un diámetro medio de al menos 5 micras, y más preferentemente de al menos 12 micras, y aún más preferentemente de al menos 14 micras. Preferentemente, las fibras gruesas tienen un diámetro medio no superior a 50 micras. De este modo, en una realización de la divulgación, el material fibroso espeso también puede incluir fibras de la divulgación.

También, preferentemente, el material fibroso espeso permeable comprende un medio que tiene un peso base no superior a 260 gramos/metro² (g/m²), y más preferentemente no superior a 150 g/m². Preferentemente, el material fibroso espeso permeable comprende un medio con un peso base de al menos 0,5 g/m², y más preferentemente de al menos 8 g/m². Preferentemente, la primera capa de medios fibrosos espesos permeables tiene un espesor de al menos 0,0005 pulgadas (12 micras), y más preferentemente un espesor de al menos 25,4 μm (0,001 pulgadas). Preferentemente, la primera capa de medios fibrosos espesos permeables no tiene más de 762 μm (0,030) pulgadas de espesor. Típica y preferentemente, la primera capa de medios fibrosos espesos permeables tiene un espesor de 0,001 pulgadas a 0,030 pulgadas (25-800 micras). Preferentemente, la primera capa de medios fibrosos espesos permeables tiene una permeabilidad de Frazier (presión diferencial fijada en 1,27 cm (0,5 pulgadas de agua)) de al menos 2 metros/minuto (m/min). Preferentemente, la primera capa de medios fibrosos espesos permeables tiene una permeabilidad de Frazier (presión diferencial fijada en 1,27 cm (0,5 pulgadas de agua)) no superior a 900 m/min.

En disposiciones preferentes, la primera capa de material fibroso espeso permeable comprende un material que, si se evaluara por separado de un resto de la construcción por medio de la prueba de permeabilidad de Frazier, exhibiría una permeabilidad de al menos 1 m/min, y preferentemente de al menos 2 m/min. En las disposiciones preferentes, la primera capa de material fibroso espeso permeable comprende un material que, si se evaluara por separado de un resto de la construcción por medio de la prueba de permeabilidad de Frazier, mostraría una permeabilidad no superior a 900 m/min, y típica y preferentemente de 2-900 m/min. En la presente memoria descriptiva, cuando se hace referencia a la eficiencia, a menos que se especifique lo contrario, se hace referencia a la eficiencia cuando se mide de acuerdo con ASTM-1215-89, con partículas esféricas de poliestireno monodisperso de 0,78 micras (μ), a 20 fpm (pies por minuto, 6,1 m/min) como se describe en la presente memoria descriptiva.

Las fibras finas de la divulgación pueden fabricarse por medio de diversas técnicas, incluyendo el electrohilado, la hilatura en húmedo, la hilatura en seco, la hilatura por fusión, la hilatura por extrusión, la hilatura directa, la hilatura gelatinosa, etc.

En este caso, una fibra "fina" tiene un diámetro medio de fibra no superior a 5 micras. Típicamente, esto significa que una muestra de una pluralidad de fibras de la presente divulgación tiene un diámetro medio de fibra no superior a 5 micras. Preferentemente, dichas fibras tienen un diámetro medio no superior a 2 micras, más preferentemente no superior a 1 micra, incluso más preferentemente no superior a 0,5 micras. Preferentemente, dichas fibras tienen un diámetro medio de al menos 0,005 micras, más preferentemente de al menos 0,01 micras, y aún más preferentemente de al menos 0,05 micras.

Las fibras finas se recogen en una capa de soporte durante, por ejemplo, la formación de hilatura electrostática o por fusión, y a menudo se tratan térmicamente después de la fabricación de las fibras. Preferentemente, la capa de material de fibra fina se dispone sobre una primera superficie de una capa de medio fibroso espeso permeable (es decir, capa de soporte) como una capa de fibra. Además, preferentemente la primera capa de material de fibra fina dispuesta sobre la primera superficie de la primera capa de material fibroso espeso permeable tiene un espesor total que no es superior a 50 micras, más preferentemente no superior a 30 micras, aún más preferentemente no superior

a 20 micras, y lo más preferentemente no superior a 10 micras. Típica y preferentemente, el espesor de la capa de fibra fina está dentro de un espesor de 1-20 veces (a menudo 1-8 veces, y más preferentemente no más de 5 veces) el diámetro medio de la fibra fina utilizada para hacer la capa. En ciertas realizaciones, la capa de fibras finas tiene un espesor de al menos 0,05 μ .

- 5 En un proceso de hilado de fibras para fabricar fibras finas de la divulgación, el polímero que se hila se convierte típicamente en un estado fluido (por ejemplo, por disolución en disolvente o fusión). A continuación, el polímero fluido se hace pasar por la hilera, en la que el polímero se enfría hasta alcanzar un estado gomoso y, posteriormente, un estado solidificado. La composición aldehídica puede migrar a la superficie a medida que el polímero fluido pasa a estado sólido. La hilatura húmeda se utiliza normalmente para polímeros que necesitan disolverse en un disolvente para ser hilados. La hilera se sumerge en un baño químico que hace que la fibra se precipite, y después se solidifique, a medida que emerge. El proceso recibe su nombre de este baño "húmedo". El acrílico, el rayón, la aramida, el modacrílico y el elastano se producen por medio de este proceso. La hilatura en seco también se utiliza para polímeros disueltos en disolvente. Se diferencia en que la solidificación se consigue por medio de la evaporación del disolvente. Esto suele conseguirse por medio de una corriente de aire o gas inerte. Al no haber líquido precipitante, no es necesario secar la fibra y el disolvente se recupera más fácilmente. La hilatura de fusión se utiliza para polímeros que pueden fundirse. El polímero se solidifica por enfriamiento tras ser extruido de la hilera.

En un proceso típico, los pellets o gránulos del polímero sólido se introducen en una extrusora. Los gránulos se comprimen, se calientan y se funden por medio de un tornillo de extrusión y, a continuación, se introducen en una bomba de hilatura y en la hilera. Un proceso de hilatura directa evita la fase de granulado de polímero sólido. La masa fundida de polímero se produce a partir de las materias primas y, a continuación, desde la acabadora de polímeros se bombea directamente a la hilandería. La hilatura directa se aplica principalmente durante la producción de fibras y filamentos de poliéster y se dedica a la alta capacidad de producción (>100 toneladas/día). La hilatura de gel, también conocida como hilatura seca-húmeda, se utiliza para obtener una gran resistencia u otras propiedades especiales en las fibras. El polímero se encuentra en estado de "gel", sólo parcialmente líquido, lo que mantiene las cadenas poliméricas algo unidas. Estos enlaces producen fuertes fuerzas entre cadenas en la fibra, lo que aumenta su resistencia a la tracción. Las cadenas poliméricas de las fibras también tienen un alto grado de orientación, lo que aumenta su resistencia. Las fibras se secan primero al aire y luego se enfrían más en un baño de líquido. Algunas fibras de polietileno y aramida de alta resistencia se producen por medio de este proceso.

Una alternativa para fabricar las fibras finas de la divulgación es un proceso de soplado en fusión. El fundido-soplado (FS) es un proceso para producir telas o artículos fibrosos directamente a partir de polímeros o resinas mediante el uso de aire a alta velocidad u otra fuerza adecuada para atenuar los filamentos. Este proceso es único porque se utiliza casi exclusivamente para producir microfibras en lugar de fibras del tamaño de las fibras textiles normales. Las microfibras FS suelen tener diámetros del orden de 2 a 4 μ m (micrómetros o micras o μ), aunque pueden ser tan pequeñas como 0,1 μ m y tan grandes como 10 a 15 μ m. Las diferencias entre las telas no tejidas FS y otras telas no tejidas, tales como el grado de suavidad, cobertura u opacidad y porosidad, pueden atribuirse generalmente a diferencias en el tamaño de los filamentos. Tan pronto como el polímero fundido se extruye de los orificios de la matriz, las corrientes de aire caliente a alta velocidad (que salen de los lados superior e inferior de la boquilla de la matriz) atenúan las corrientes de polímero para formar microfibras. A medida que la corriente de aire caliente que contiene las microfibras avanza hacia la pantalla colectora, arrastra una gran cantidad de aire circundante (también llamado aire secundario) que enfría y solidifica las fibras. A continuación, las fibras solidificadas se colocan aleatoriamente sobre la pantalla colectora, formando una tela no tejida autoadhesiva. En general, las fibras se colocan de forma aleatoria (y también muy entrelazadas) debido a la turbulencia de la corriente de aire, pero hay un pequeño sesgo en la dirección de la máquina debido a cierta direccionalidad impartida por el colector en movimiento. La velocidad del colector y la distancia entre el colector y la boquilla del troquel pueden variar para producir una gran variedad de bandas sopladas por fusión. Normalmente, se aplica un vacío en el interior de la pantalla colectora para retirar el aire caliente y mejorar el proceso de colocación de las fibras.

Cualquiera de los procesos mencionados anteriormente para fabricar la fibra fina de la divulgación puede utilizarse para fabricar el material fibroso permeable para el sustrato de filtración. También pueden utilizarse técnicas de unión por hilatura para fabricar el material fibroso permeable del sustrato de filtración. Los tejidos "unidos por hilatura" se fabrican depositando filamentos extrudidos e hilados sobre una cinta colectora de manera aleatoria y uniforme, tras lo cual se unen las fibras. Las fibras se separan durante el proceso de colocación de la banda por medio de chorros de aire o cargas electrostáticas. La superficie colectora suele estar perforada para evitar que la corriente de aire se desvíe y arrastre las fibras de forma incontrolada. La unión confiere resistencia e integridad a la banda por medio de la aplicación de rodillos calientes o agujas calientes para fundir parcialmente el polímero y fusionar las fibras. Dado que la orientación molecular aumenta el punto de fusión, las fibras que no están muy estiradas pueden utilizarse como fibras de unión térmica. El polietileno o los copolímeros aleatorios de etileno-propileno se utilizan como puntos de unión de baja fusión. Los productos unidos por hilatura se emplean en el soporte de alfombras, geotextiles y productos médicos y de higiene desechables. Dado que la producción de tejido se combina con la producción de fibra, el proceso suele ser más económico que cuando se utiliza fibra cortada para fabricar telas no tejidas. El proceso de hilatura es similar al de la producción de hilos de filamento continuo y utiliza condiciones de extrusión similares para un polímero determinado. Las fibras se forman cuando el polímero fundido sale de las hileras y se enfría con aire frío. El objetivo del proceso es producir una banda ancha y, por lo tanto, se colocan muchas hileras una al lado de la otra para generar

suficientes fibras en toda la anchura total. La agrupación de hileras suele denominarse bloque o banco. En la producción comercial se utilizan dos o más bloques en tándem para aumentar la cobertura de fibras.

En un proceso de unidos por hilatura, antes de la deposición en una cinta o pantalla móvil, la salida de una hilera suele consistir en un centenar o más de filamentos individuales que deben ser atenuados para orientar las cadenas moleculares dentro de las fibras con el fin de aumentar su resistencia y disminuir su extensibilidad. Esto se consigue estirando rápidamente las fibras de plástico inmediatamente después de salir de la hilera. En la práctica, las fibras se aceleran mecánicamente o neumáticamente. En la mayoría de los procesos, las fibras se aceleran neumáticamente en haces de filamentos múltiples; sin embargo, se han descrito otras disposiciones en las que se acelera neumáticamente una fila o filas de filamentos individuales alineados linealmente.

En un proceso tradicional de hilatura textil se consigue cierta orientación de las fibras enrollando los filamentos a una velocidad de aproximadamente 3.200 m/min para producir hilos parcialmente orientados (HPO). Los HPO pueden estirarse mecánicamente en un paso separado para aumentar su resistencia. En la producción de unidos por hilatura, los haces de filamentos se orientan parcialmente por medio de velocidades de aceleración neumática de 6.000 m/min o superiores. Estas velocidades tan elevadas dan lugar a una orientación parcial y a elevados índices de formación de banda, especialmente en el caso de estructuras ligeras (17 g/m²). La formación de bandas anchas a gran velocidad es una operación muy productiva.

Para muchas aplicaciones, la orientación parcial de las fibras del sustrato filtrante aumenta suficientemente la resistencia y disminuye la extensibilidad para obtener un tejido funcional (ejemplos: cubiertas de pañales). Sin embargo, algunas aplicaciones, tal como el soporte primario de alfombras, requieren filamentos con una resistencia a la tracción muy alta y un grado de extensión bajo. Para esta aplicación, los filamentos se estiran sobre rodillos calentados con una relación de estiraje típica de 3,5:1. A continuación, los filamentos se aceleran neumáticamente sobre una cinta o pantalla en movimiento. Este proceso es más lento, pero proporciona telarañas más resistentes.

La banda hilada se forma por medio de la deposición neumática de los haces de filamentos sobre la banda móvil. Una pistola neumática utiliza aire a alta presión para mover los filamentos a través de un área constreñida de menor presión, pero mayor velocidad, como en un tubo venturi. Para que la red alcance la máxima uniformidad y cobertura, los filamentos individuales pueden separarse antes de llegar a la banda. Esto se consigue induciendo una carga electrostática en el haz mientras está bajo tensión y antes de la deposición. La carga puede inducirse triboeléctricamente o aplicando una carga de alto voltaje. El primero es el resultado de frotar los filamentos contra una superficie conductora conectada a tierra. La carga electrostática de los filamentos puede ser de al menos 30.000.000 unidades electrostáticas por metro cuadrado (esu/ m²).

Las fibras (preferentemente, fibras finas) de la divulgación pueden fabricarse preferentemente mediante el uso del proceso de hilatura electrostática. Un aparato de electrohilado adecuado para formar las fibras finas incluye un depósito en el que está contenida la solución de formación de fibras finas, y un dispositivo emisor, que generalmente consiste en una porción giratoria que incluye una pluralidad de orificios desplazados. Al girar en el campo electrostático, una gota de la solución en el dispositivo emisor es acelerada por el campo electrostático hacia el medio colector. Frente al emisor, pero separada de él, hay una rejilla sobre la que se colocan los medios colectores (es decir, un sustrato o un sustrato combinado). El aire puede pasar a través de la rejilla. Se mantiene un potencial electrostático de alta tensión entre el emisor y la rejilla por medio de una fuente de tensión electrostática adecuada. El sustrato se coloca entre el emisor y la rejilla para recoger la fibra.

Específicamente, el potencial electrostático entre la rejilla y el emisor imparte una carga al material que hace que el líquido sea emitido desde el mismo en forma de finas fibras que son atraídas hacia la rejilla donde llegan y son recogidas en el sustrato. En el caso del polímero en solución, una parte del disolvente se evapora de las fibras durante su vuelo hacia el sustrato. Las fibras finas se adhieren a las fibras del sustrato a medida que el disolvente sigue evaporándose y la fibra se enfría. La intensidad del campo electrostático se selecciona para garantizar que, a medida que el material polimérico se acelera desde el emisor hasta el medio colector, la aceleración sea suficiente para convertir el material polimérico en una estructura de microfibra o nanofibra muy fina. Aumentando o disminuyendo la velocidad de avance de los medios de recogida se pueden depositar más o menos fibras emitidas sobre los medios de formación, lo que permite controlar el espesor de cada capa depositada sobre ellos. Los procesos de electrohilado suelen utilizar soluciones poliméricas con una concentración de sólidos (sobre polímero) del 5-20%. En las aplicaciones industriales se buscan disolventes seguros y fáciles de usar. Por otra parte, las fibras formadas con tales disolventes a menudo necesitan sobrevivir y rendir en una amplia variedad de entornos.

Se pueden fabricar medios filtrantes con alta eficiencia de eliminación mediante el uso de los polímeros y fibras de esta divulgación. Las propiedades típicas de los medios filtrantes se muestran en la Tabla 1. En la Tabla 1, la eficiencia LPBE (Lámina Plana de Baja Eficiencia) se relaciona con la eficiencia de eliminación para partículas de látex de 0,78 micras a una velocidad frontal de 6,1 m/min (20 pies/minuto (pies/min)) cuando se ensaya de acuerdo con ASTM-1215-89.

Tabla 1

Parámetros típicos de la fibra				
Diámetro de la fibra (tamaño)	0.01-2	0.05-0,8	0.1-0,5	(μ)
Espesor de la capa	0.1-8	0.4-5	0.8-4	(μ)
Eficiencia	Al menos el 75%	75-90%	80-85%	(IZQUIERDA)

5 Las fibras (preferentemente, fibras finas) de la presente divulgación en forma de una capa dispuesta sobre un sustrato de filtración pueden entonces fabricarse en elementos filtrantes, incluidos filtros de panel plano, filtros de cartucho u otros componentes de filtración. Ejemplos de tales elementos filtrantes se describen en las patentes estadounidenses Núm. 6.746.517; 6.673.136; 6.800.117; 6.875.256; 6.716.274; y 7.316.723.

Ejemplos

10 Los objetos y las ventajas de esta divulgación se ilustran además por medio de los siguientes ejemplos, pero los materiales particulares y las cantidades de los mismos recitados en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no deben interpretarse para limitar indebidamente esta divulgación.

Procedimientos de ensayo

ESCA

15 La espectroscopia electrónica o análisis químico (ESCA, también conocida como espectroscopia de fotoelectrones de rayos X o XPS) es una técnica de análisis de superficies utilizada para obtener información química sobre las superficies de materiales sólidos. El procedimiento de caracterización de materiales utiliza un haz de rayos X para excitar una muestra sólida dando lugar a la emisión de fotoelectrones. Un análisis energético de estos fotoelectrones proporciona información tanto elemental como de enlace químico sobre la superficie de una muestra. La energía cinética relativamente baja de los fotoelectrones proporciona a la ESCA una profundidad de muestreo de aproximadamente 3 Å. La ESCA puede detectar todos los elementos, desde el litio hasta el uranio, con límites de detección de aproximadamente 0,1 por ciento atómico. La principal ventaja de la ESCA es su capacidad para analizar una amplia gama de materiales (polímeros, vidrios, fibras, metales, semiconductores, papel, etc.) e identificar los constituyentes de la superficie, así como su estado químico. Esta prueba puede utilizarse como indicador de la migración del compuesto aldehído a la superficie de la fibra.

Prueba de remojo con etanol

25 Una muestra de fibras finas en forma de capa dispuesta sobre un sustrato se sumerge en etanol (190 prueba) en condiciones ambientales. Después de 1 minuto, se retira la muestra, se seca y se evalúa la cantidad de eficacia de la capa de fibras finas retenida, determinada de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente estadounidense Núm. 6.743.273 ("Eficacia de la capa de fibras finas retenida"). La cantidad de fibras finas retenidas se indica como porcentaje de la cantidad inicial de fibras finas y se denomina "eficacia de la capa de fibras finas retenida" Esto da una buena indicación de si el grado de reticulación alcanzado fue suficiente para proteger el material a granel del ataque/disolución al etanol.

Prueba de remojo en agua caliente

35 Una muestra de fibras finas en forma de capa dispuesta sobre un sustrato se sumerge en agua previamente calentada a una temperatura de 60°C. Después de 5 minutos, la muestra se retira, se seca y se evalúa para determinar la cantidad de eficacia de la capa de fibras finas retenida de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente estadounidense Núm. 6.743.273 ("Eficacia de la capa de fibras finas retenida"). La cantidad de fibras finas retenidas se indica como porcentaje de la cantidad inicial de fibras finas y se denomina "eficacia de la capa de fibras finas retenida" Esto da una buena indicación de si el grado de reticulación alcanzado fue suficiente para proteger el material a granel del ataque/disolución al agua caliente.

Preparación de fibras finas

Ejemplos de referencia

40 **El Ejemplo de Referencia 1** (Ejemplo 5 de Chung et al., Patente de EE.UU. Núm. 6.743.273) utiliza la formación de una capa de revestimiento superficial por medio de la incorporación de oligómeros de p-terc-butil fenol, un aditivo que protege las fibras finas de los ambientes húmedos.

45 Un procedimiento alternativo para mejorar la resistencia medioambiental consiste en mezclar un polímero auto-reticulable y un polímero no auto-reticulable, dando lugar a la formación de una estructura análoga a una IPN (red

interpenetrante) o semi-IPN (red semi-interpenetrante) en la que el polímero no reticulable no se redisuelve tras el electrohilado y el tratamiento térmico. **El Ejemplo de referencia 2** (Ejemplo 6 de Chung et al., Patente de EE.UU. Núm. 6.743.273) describe cómo puede conseguirse una estructura de este tipo.

5 Finalmente, el **Ejemplo de Referencia 3** (Ejemplo 6B de Chung et al., Patente de EE.UU. Núm. 6.743.273) combina tres componentes importantes: un polímero formador de fibra no auto-reticulable, un polímero formador de fibra auto-reticulable y un aditivo formador de superficie no reticulable.

Ejemplo de referencia 4

10 Se prepararon soluciones de resina de copolímero de nailon (SVP 651 obtenida de Shakespeare Co., Columbia, SC, un terpolímero con un peso molecular medio en número de 21.500-24.800 que comprende un 45% de nailon-6, un 20% de nailon-6,6 y un 25% de nailon-6,10) disolviendo el polímero en alcohol (etanol, 190 prueba) y calentándolo a 60°C para producir una solución con un 9% de sólidos. Tras enfriarse, se añadió a la solución una resina de melamina-formaldehído (es decir, un agente reticulante) (CYMEL 1133 obtenido desde Cytec Industries de West Paterson, NJ). La proporción en peso de resina de melamina-formaldehído y nailon era de 40:100 partes en peso. Además, a la solución se añadió ácido para-tolueno sulfónico (7%, basado en sólidos de polímero). La solución se agitó hasta que fue uniforme y luego se electrohilado para formar una capa de fibra fina sobre un sustrato de filtración. Para este ejemplo se utilizó un voltaje de 50 kV para formar la capa de fibra fina sobre un material de sustrato que se movía a una velocidad de línea de 1,524 m/min (5 pies/min) a una distancia de 10,16 cm (4 pulgadas) del emisor. El material del sustrato era un medio de celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 448) con un peso base medio de 3,28 kPa (68,6 lbs/3000 pies²), un espesor medio de 279 µm (0,011 pulgada (in)) y una permeabilidad media de Frazier de 0,305 m/min (16 pies/min). Las fibras finas dispuestas sobre el sustrato se trataron térmicamente a 140°C durante 10 minutos.

Ejemplo 1

25 Los materiales ensayados para la eficacia de filtración, como se muestra en **la Figura 2**, se fabricaron de la siguiente manera. Las soluciones de resina de poli(4-vinilpiridina) ("P4VP") se prepararon disolviendo el polímero (8%) en una mezcla de etanol/agua de 190 prueba (proporción ponderal 90:10). El homopolímero (P4VP) empleado tiene un peso molecular medio de viscosidad de unos 200.000 (Scientific Polymer). A la solución se añadió agente reticulante de melamina-formaldehído (RESIMENE HM2608 obtenido de INEOS Melamines Inc., "ME"), una cantidad de aproximadamente 20:100 partes en peso de resina: contenido de polímero. Además, se añadió a la solución ácido para-tolueno sulfónico (7 % en peso, basado en los sólidos del polímero). La solución se agitó hasta que fue uniforme y luego se electrohilado para formar una capa de fibra fina sobre un sustrato de filtración. Para este ejemplo se utilizó un voltaje de 50 kV para formar la capa de fibra fina sobre un material de sustrato que se movía a una velocidad de línea de 1,524 m/min (5 pies/min) a una distancia de 10,16 cm (4 pulgadas) del emisor. El material del sustrato era un medio de celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 448) con un peso base medio de 31,12 kg/278,71 m² (68,6 lbs/3000 pies²), un espesor medio de 279,4 µm (0,011 pulgada (in)) y una permeabilidad media de Frazier de 4,88 m/min (16 pies/min). Las fibras finas dispuestas sobre el sustrato se trataron térmicamente a 140°C durante 10 minutos. La capa de medio compuesto formada tenía una eficacia LPBE inicial del 90% y una caída de presión inicial de 2,06 cm (0,81 pulgadas) de agua. En este contexto, "inicial" significa antes de cualquier prueba de inmersión en etanol o agua.

Ejemplos 2-5

40 Se repitió el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el agente melamina-formaldehído y P4VP en proporciones en peso de ME:P4VP de 40:100 (Ejemplo 2), 60:100 (Ejemplo 3), 80:100 (Ejemplo 4) y 0:100 (Ejemplo 5). Para los Ejemplos 2-4, se prepararon soluciones de resina de poli(4-vinilpiridina) (P4VP) disolviendo el polímero (8%) en una mezcla de etanol/agua de 190 grados (proporción 90:10 en peso). Para el Ejemplo 5, se preparó una solución de resina de poli(4-vinilpiridina) al 10% (P4VP). El ejemplo 2 tenía una eficacia inicial del LPBE del 92% y una caída de presión inicial de 2,08 cm (0,82 pulgadas) de agua. El ejemplo 3 tenía una eficacia inicial del LPBE del 90,6% y una caída de presión inicial de 2,13 cm (0,84 pulgadas) de agua. El ejemplo 4 tenía una eficacia inicial del LPBE del 86,4% y una caída de presión inicial de 2,16 cm (0,85 pulgadas) de agua. Por último, para el Ejemplo 5, que es el control (sin resina auto-reticulante añadida), se obtuvo una eficacia inicial de LPBE del 77% con una caída de presión de 2. 11 cm (0,83 pulgadas) de agua. En este contexto, "inicial" significa antes de cualquier prueba de inmersión en etanol o agua. Los resultados se tabulan en la Tabla 2.

Tabla 2

Polímero de fibra fina	LPBE Eficiencia (compuesta)	Caída de presión cm H ₂ O (pulgadas H ₂ O)
Ej 1	90 (inicial)	2.06 (0,81 (inicial))
Ej 2	92 (inicial)	2.08 (0,82 (inicial))
Ej 3	90,6 (inicial)	2.13 (0,84 (inicial))

Ej 4	86,4 (inicial)	2.16 (0,85 (inicial))
Ej 5	78 (inicial)	2.11 (0,83 (inicial))
Ej. de Ref. 2	78,1 (inicial)	2.13 (0,84 (inicial))
Ej. de Ref. 4	87,8 (inicial)	2.06 (0,81 (inicial))

Resultados: Propiedades a granel

Morfología de la fibra

5 Las muestras de fibra fina producidas en los Ejemplos 1-5 tenían un diámetro medio de fibra no superior a 10 micras. Típicamente, poseían diámetros medios de fibra que oscilaban entre 200 nm y 400 nm, medidos por SEM. Se evaluaron algunas de las muestras en cuanto a morfología de la fibra, eficacia de captura de partículas (LPBE – eficacia de captura de partículas a partículas de látex de 0,8 µm, banco funcionando a 20 pies/min de acuerdo con la norma ASTM F1215-89), resistencia a la humedad y eficacia de reticulación.

10 La Figura 1 compara las imágenes SEM de las fibras obtenidas del Ejemplo de Referencia 2, el Ejemplo de Referencia 4, y una fibra del Ejemplo 3; ambas capas de fibra se formaron sobre el mismo material de sustrato. Es evidente que tanto la formación de fibras como los diámetros de las fibras resultantes son muy similares.

Efecto del nivel de catalizador

15 El nivel de catalizador recomendado para la resina de melamina-formaldehído suele ser inferior al 2% de sólidos (para productos tridimensionales típicos como las películas). En el caso de las fibras unidimensionales, se desea un mayor nivel de catalizador para obtener una velocidad de reticulación suficientemente rápida. Se cree que la especie catalizadora activa tiene que desplazarse a lo largo del eje de la fibra, en lugar de en las direcciones tridimensionales habituales. Por lo tanto, las concentraciones de catalizador preferentes son de al menos 4 % en peso, basado en sólidos de polímero para velocidades de reticulación preferentes.

Resistencia medioambiental

20 Desde una perspectiva de resistencia ambiental, se probaron los efectos del etanol y de la inmersión en agua en medios filtrantes de celulosa (hoja plana) de la fibra del Ejemplo de Referencia 2, de la fibra del Ejemplo de Referencia 4 frente a las fibras finas del Ejemplo 3.

25 La Figura 2 muestra que tras el remojo en etanol y agua caliente la retención de la eficiencia de la capa de fibras finas para las fibras de homopolímero puro es cero (designado como Ejemplo 5 en la Figura 2). A medida que se aumenta la cantidad de resina de melamina-formaldehído autorreticulante (RESIMENE HM2608), la resistencia de la fibra fina tanto al etanol como al agua aumenta drásticamente. Las imágenes SEM mostradas en la Figura 3 confirman esta conclusión.

Propiedades de la superficie

Análisis de superficies por medio de ESCA

30 Para comprender mejor la morfología de las fibras finas, se realizó un análisis ESCA de las fibras finas fabricadas como en los Ejemplos 1-5 pero recogidas en un sustrato estacionario durante 5 minutos (denominados en la Figura 3 Ejemplos 1'-5', evaluados en Evans Analytical Group, Chaska, MN). El perfil C1s se divide en dos componentes: 1) contribución de la resina de melamina-formaldehído autorreticulante (RESIMENE HM2608, "MA") y 2) del P4VP. Al separar los perfiles C1s se observa un aumento de la contribución del componente P4VP con el tiempo de pulverización hasta que se hace constante. En consecuencia, se observa una disminución de la contribución C1s del componente de revestimiento. Observando las contribuciones de C-C, C-N-C, C-O, etc., se determinó la química aproximada del carbono superficial, que se tabula a continuación. Las columnas 3 ("C_MA") y 4 ("C_P4VP") definen las contribuciones de la resina aldehídica y del polímero no reactivo, respectivamente.

Tabla 3

Superficie aproximada [#] Química del carbono (en % del C total)			
Muestra	Descripción	C_MA	C_P4VP
Ej 1'	P4VP:MA=1:0,2	12	88
Ej 2'	P4VP:MA=1:0,4	24	76

Ej 3'	P4VP:MA=1:0,6	35	65
Ej 4'	P4VP:MA=1:0,8	67	33
# Obtenido del primer ciclo (de superficie) de perfiles de profundidad.			

5 Los resultados son indicativos de una fibra fina que tiene una envoltura de núcleo pero una morfología de tipo mezcla. En **la figura 4**, a medida que aumenta el tiempo de pulverización, se pierden cada vez más capas de fibras finas. Basándose en las curvas C1-s y en la tabla anterior, está claro que para las muestras de los Ejemplos 1' a 3', hay 2 capas; una capa interna de polímero con poca o ninguna melamina-formaldehído y una capa de cubierta con polímero y melamina-formaldehído. Sin embargo, el componente mayoritario de la capa envolvente sigue siendo el polímero (véase el cuadro 3). Para la muestra del Ejemplo 4', hay tres capas; una vaina exterior rica en melamina (componente principal), una fase de transición rica en polímeros (mezclada) y una capa polimérica axial con poca o ninguna melamina-formaldehído. La contribución de O1s representada en la **Figura 4** procede en su totalidad de la resina auto-reticulante (el P4VP no tiene oxígeno).

10 Basándose en los resultados mostrados en **la Figura 4**, la morfología para la fibra fina P4VP/HM2608 puede describirse pictóricamente con dos posibilidades como se muestra en la Figura 5(a) (para los Ejemplos 1' a 3') y en la Figura 5(b) (para el Ejemplo 4').

15 Aunque la divulgación es susceptible de diversas modificaciones y formas alternativas, se han mostrado aspectos específicos de la misma a modo de ejemplo y dibujos, y se describirán en detalle. Debe entenderse, sin embargo, que la divulgación no se limita a las realizaciones particulares descritas.

REIVINDICACIONES

1. Un medio filtrante que comprende un sustrato de filtración y una capa que comprende una pluralidad de fibras finas dispuestas sobre el sustrato, la fibra fina que comprende un polímero no reactivo y una composición aldehídica resinosa auto-reticulada, en la que

5 el polímero es incapaz de reticularse con la composición aldehídica resinosa;
 la composición aldehídica resinosa está presente en una cantidad superior a 20 partes en peso por 100 partes en peso del polímero, y
 en el que la fibra fina tiene un diámetro medio no superior a 5 micras.
2. Una fibra fina que comprende un polímero no reactivo y una composición aldehídica resinosa auto-reticulada, en la que

10 el polímero no puede reticularse con la composición aldehídica resinosa; la composición aldehídica resinosa está presente en una cantidad superior a 20 partes en peso por 100 partes en peso del polímero, pero no superior a 300 partes en peso por 100 partes en peso del polímero; y
 en el que la fibra fina tiene un diámetro medio no superior a 5 micras.
3. La fibra fina de la reivindicación 2, en la que la composición aldehídica resinosa comprende uno o más grupos reactivos que son capaces de autoentrecruzarse seleccionados entre grupos alcoxi, hidroxilo, ácido carboxílico y/o -NH.
4. El medio filtrante de la reivindicación 1 o la fibra fina de cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, en los que la fibra fina comprende tres fases, en las que una fase de núcleo comprende el polímero, una fase de revestimiento comprende la composición aldehídica resinosa, y una fase de transición comprende una mezcla del polímero y la composición aldehídica resinosa.

20
5. El medio filtrante o la fibra fina de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la fibra fina comprende una fase de núcleo y una fase de revestimiento; en el que la fase de núcleo comprende el polímero no reactivo y la fase de revestimiento comprende la composición aldehídica resinosa auto-reticulada, y en el que la fibra fina se prepara a partir de una composición aldehídica resinosa que comprende grupos alcoxi reactivos y un polímero.

25
6. El medio filtrante o la fibra fina de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la fibra fina comprende una fase de núcleo y una fase de revestimiento; en el que la fase de núcleo comprende el polímero no reactivo y la fase de revestimiento comprende la composición aldehídica resinosa auto-reticulada, y en el que la composición aldehídica resinosa está presente en una cantidad superior a 20 partes en peso por 100 partes en peso del polímero.

30
7. El medio filtrante o la fibra fina de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición aldehídica resinosa comprende una composición formaldehídica resinosa.
8. El medio filtrante o la fibra fina de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición aldehídica resinosa comprende una composición de melamina-aldehído; y en el que el aldehído comprende formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, o mezclas de los mismos.

35
9. El medio filtrante o la fibra fina de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición aldehídica resinosa comprende un producto de condensación de urea y un aldehído, un producto de condensación de fenol y un aldehído, un producto de condensación de melamina y un aldehído, o una mezcla de los mismos.
10. El medio filtrante o la fibra fina de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición aldehídica resinosa comprende un producto de condensación de benzoguanamina y un aldehído, un producto de condensación de glicoluril y un aldehído, o una mezcla de los mismos.

40
11. Un medio filtrante o una fibra fina de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que dicha fibra comprende una fase de núcleo y una fase de revestimiento; la fase de núcleo comprende el polímero y la fase de revestimiento comprende la composición resinosa de melamina-aldehído auto-reticulada.
12. El medio filtrante o la fibra fina de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el polímero no reactivo y la composición aldehídica resinosa auto-reticulada forman una mezcla uniforme en una morfología de red semi-interpenetrante.
13. El medio filtrante de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4 a 12, en el que la capa de fibras finas es una capa electrohilada y el sustrato de filtración comprende un no tejido celulósico o sintético.
14. El medio filtrante de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4 a 12, en el que el sustrato de filtración comprende un soporte hilado o fundido-soplado.

50
15. Un elemento filtrante que comprende un medio filtrante de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4 a 14.

FIGURA 1

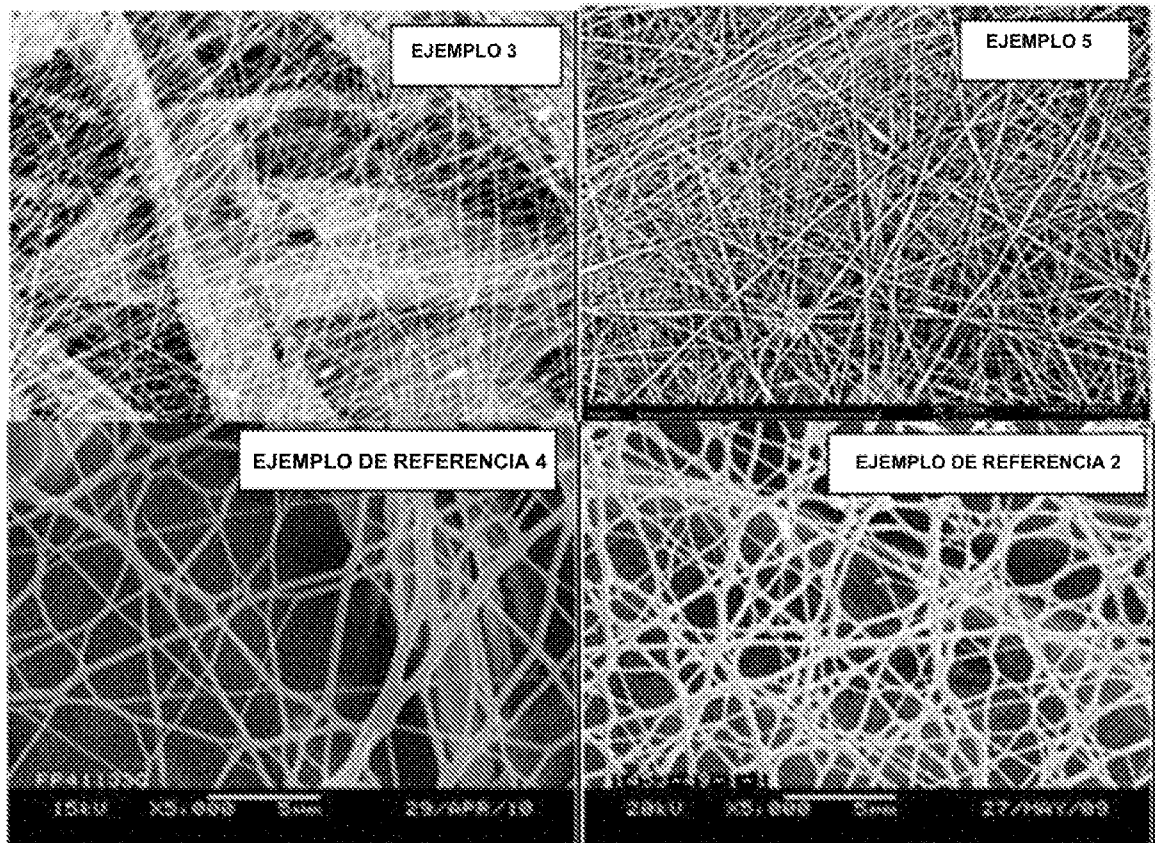


FIGURA 2

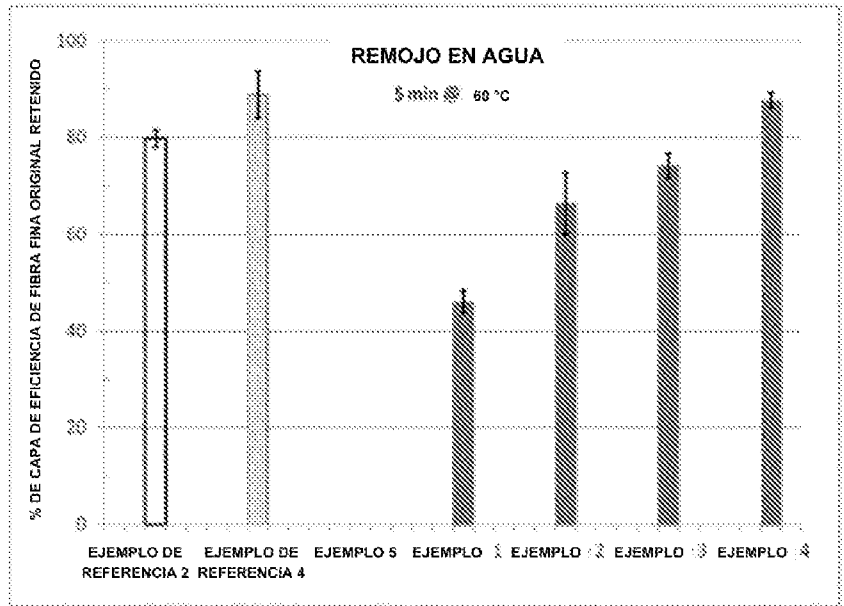
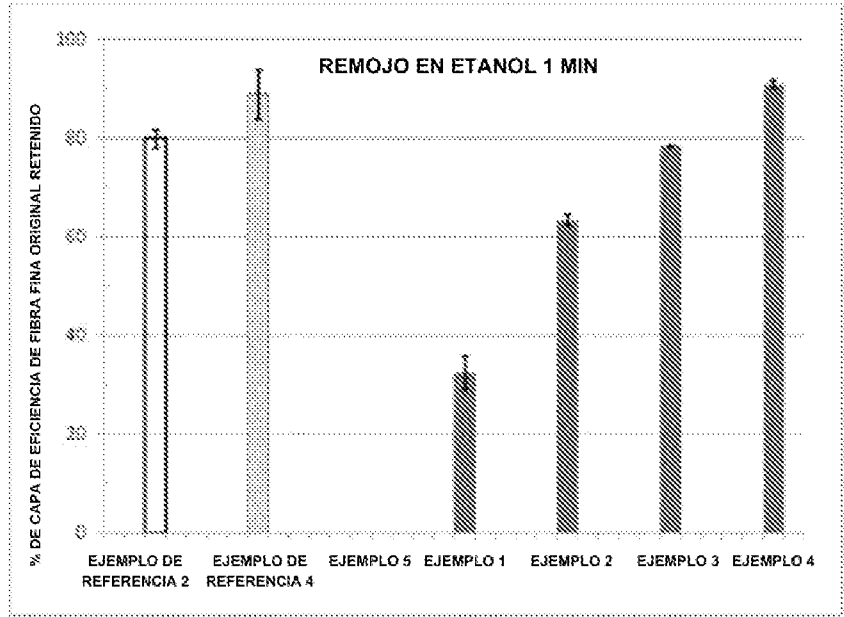


FIGURA 3

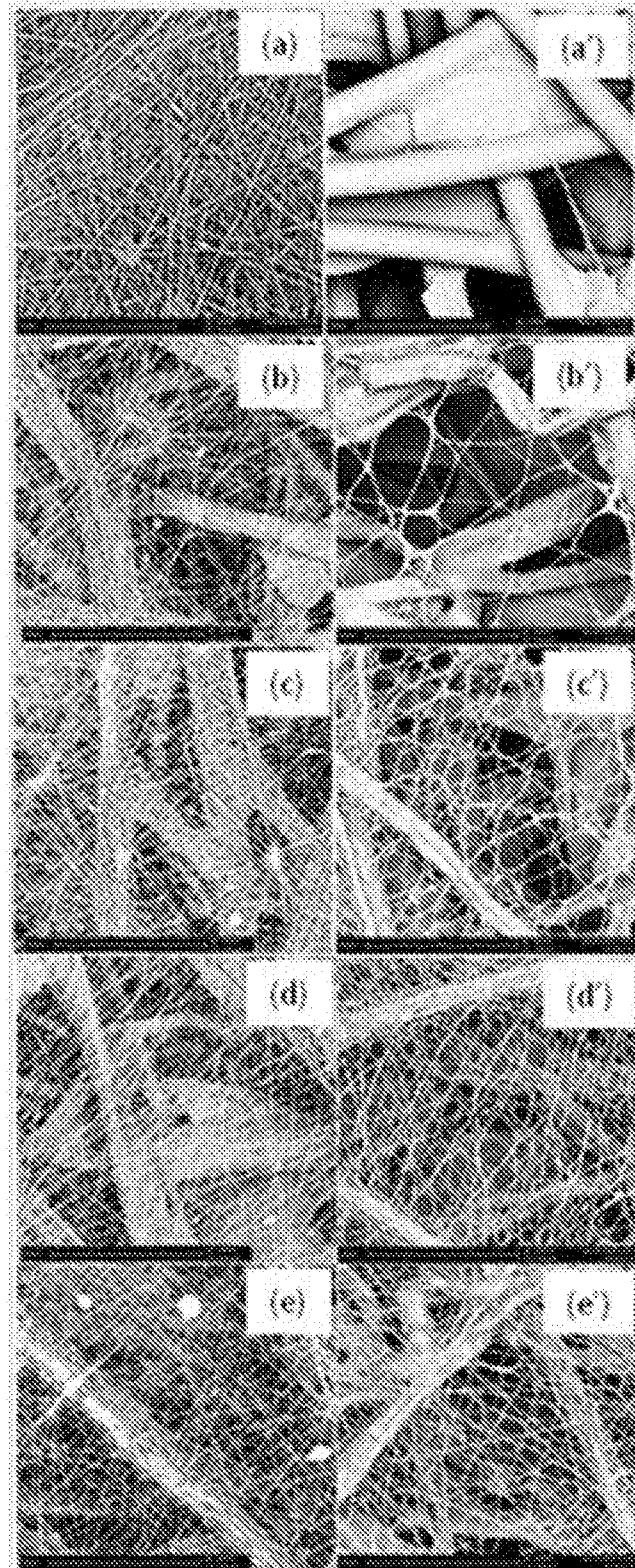


FIGURA 4

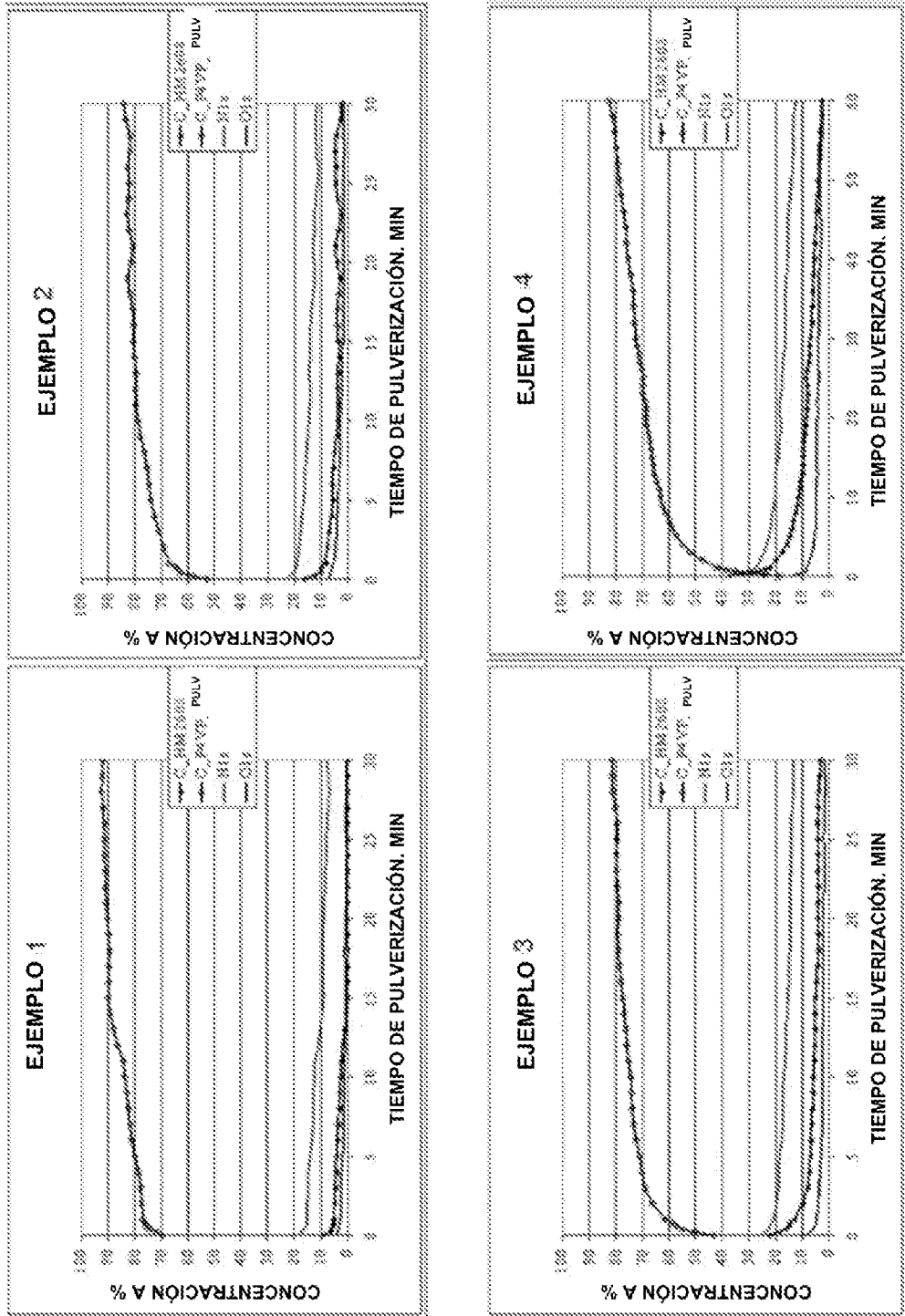
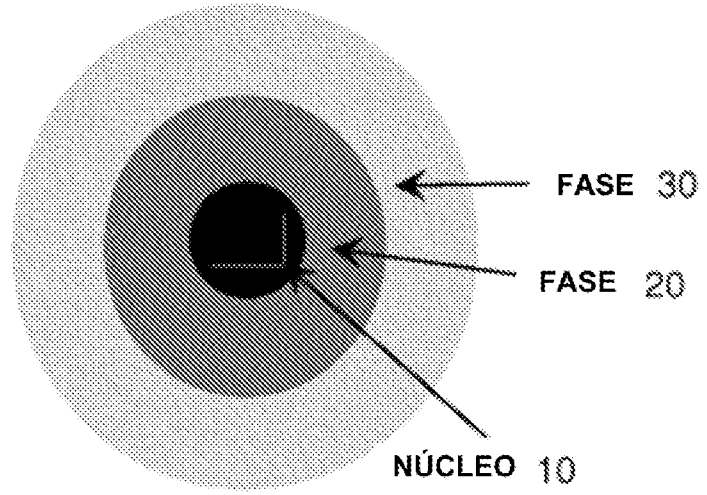
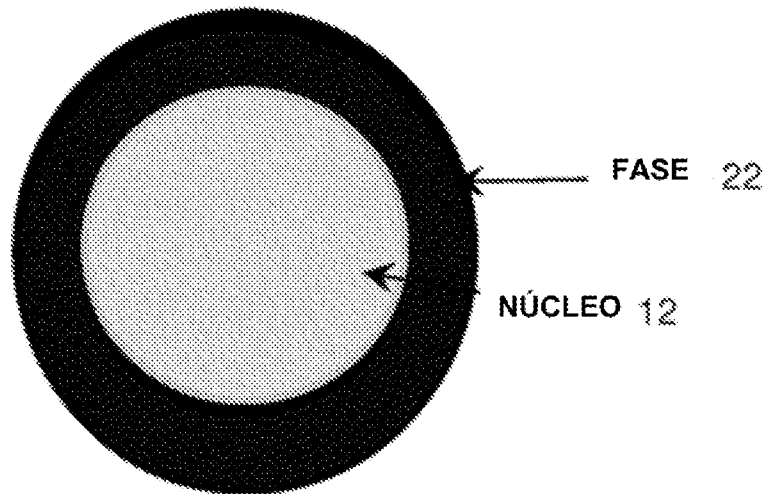


FIGURA 5



FIBRA 100



FIBRA 102