

"FIBRAS POLIMÉRICAS E MÉTODOS DE FABRICAÇÃO"

Pedidos de Depósito Correlatos

Este pedido reivindica a prioridade em relação ao pedido provisório US n° 60/891.260 depositado em 23 de fevereiro de 2007 e ao pedido provisório US n° 60/946.745 depositado
5 em 28 de junho de 2007, bem como ao pedido de patente US n° 11/847.397 depositado em 30 de agosto de 2007, estando todas as descrições aqui incorporadas, a título de referência.

Campo da Invenção

A presente descrição refere-se a fibras poliméricas e a métodos de fabricação de fibras poliméricas.

10 Antecedentes

Há numerosos usos comerciais para fibras poliméricas, como usos biológicos, médicos e industriais. O escopo das aplicações para as fibras poliméricas continua a aumentar e a se expandir. Existe uma necessidade contínua por fibras poliméricas com propriedades físicas exclusivas e versatilidade adicional. São conhecidos vários processos
15 para a produção de fibras poliméricas.

Há sempre um desejo por melhorias nas fibras poliméricas e nos processos para a produção das mesmas. Em particular, existe um desejo por novas fibras, adequadas a aplicações médicas.

Sumário

20 São descritos fibras poliméricas e métodos para fabricação de fibras poliméricas. As fibras poliméricas contêm um hidrogel reticulado que pode, opcionalmente, ser seco. Em algumas modalidades, as fibras poliméricas podem conter um agente ativo. Ou seja, as fibras poliméricas podem funcionar como um veículo para vários agentes ativos.

Em um primeiro aspecto, é apresentado um método para fabricação de uma fibra
25 polimérica. O método inclui a formação de uma composição precursora contendo (a) pelo menos 5%, em peso, de solvente polar, com base em um peso total da composição precursora, e (b) material polimerizável que é miscível com o solvente polar. O material polimerizável tem um número médio de grupos etilicamente insaturados por molécula de monômero maior que 1,0. O método inclui, ainda, a formação de um fluxo da composição
30 precursora, e a exposição do fluxo à radiação durante um tempo suficiente para polimerizar pelo menos parcialmente o material polimerizável. É formada uma primeira fibra polimérica expandida, que tem uma razão de aspecto maior que 3:1.

Em um segundo aspecto, é apresentado um outro método para fabricação de uma fibra polimérica. O método inclui a formação de uma composição precursora contendo (a) de 5%
35 a 85%, em peso, de solvente polar, com base em um peso total da composição precursora, e (b) de 15% a 95%, em peso, de material polimerizável, com base no peso total da composição precursora, sendo que o material polimerizável é miscível com o solvente polar. O material

polimerizável inclui um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) com pelo menos 2 grupos de (met)acriol e com pelo menos 5 unidades de óxido de alquíleno. O método inclui, ainda, a formação de um fluxo da composição precursora, e a exposição do fluxo à radiação durante um tempo suficiente para polimerizar pelo menos parcialmente o material polimerizável. É formada uma primeira fibra polimérica expandida, que tem uma razão de aspecto maior que 3:1.

Em um terceiro aspecto, é apresentado um artigo que inclui uma fibra polimérica que tem uma razão de aspecto maior que 3:1. A fibra polimérica é um produto de reação de polimerização de radical livre de uma composição precursora que contém (a) de 5% a 85%, em peso, de solvente polar, com base em um peso total da composição precursora, e (b) de 15% a 95%, em peso, de material polimerizável, com base no peso total da composição precursora, sendo que o material polimerizável é miscível com o solvente polar. O material polimerizável inclui um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) com pelo menos 2 grupos de (met)acriol e com pelo menos 5 unidades de óxido de alquíleno.

Em um quarto aspecto, é apresentado um artigo que inclui uma fibra polimérica que tem uma razão de aspecto maior que 3:1, e que contém um agente ativo. A fibra polimérica inclui (a) um produto de reação de uma composição precursora que contém material polimerizável incluindo um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) com pelo menos 2 grupos (met)acriol e pelo menos 5 unidades de óxido de alquíleno, e (b) um agente ativo.

O sumário anterior da presente invenção não se destina a descrever cada uma das modalidades apresentadas ou todas as implementações da presente invenção. As seções Descrição Detalhada e Exemplos que se seguem, exemplificam mais particularmente exemplificam essas modalidades.

Breve Descrição das Figuras

A FIGURA 1 é uma ilustração esquemática de uma pluralidade de fibras poliméricas exemplificadoras, com duas das fibras poliméricas mostradas em seção transversal;

A FIGURA 2 é um diagrama esquemático de uma primeira modalidade de um processo e equipamento para produção das fibras da FIGURA 1; e

A FIGURA 3 é um diagrama esquemático de uma segunda modalidade de um processo e equipamento para produção das fibras da FIGURA 1.

A FIGURA 4 é um micrografia eletrônica de varredura ambiental exemplificadora de duas fibras poliméricas expandidas, com uma ampliação de 50 vezes.

A FIGURA 5 é uma micrografia eletrônica de varredura ambiental exemplificadora de duas fibras poliméricas secas, com uma ampliação de 50 vezes.

Descrição Detalhada

São descritos fibras poliméricas e métodos para fabricação de fibras poliméricas. As fibras poliméricas são hidrogéis reticulados ou hidrogéis secos. Para uso na presente invenção, o termo "hidrogel" refere-se a um material polimérico que é hidrofílico e que é ou

expandido ou capaz de ser expandido com um solvente polar. O material polimérico tipicamente se expande, porém não se dissolve quando colocado em contato com o solvente polar. Ou seja, o hidrogel é insolúvel no solvente polar. As fibras poliméricas expandidas podem ser secas para a remoção de pelo menos parte do solvente polar. Em 5 algumas modalidades, as fibras poliméricas também contêm um agente ativo.

As fibras poliméricas podem ser formadas a partir de um fluxo de uma composição precursora. Para uso na presente invenção, o termo “composição precursora” refere-se à mistura reagente que é submetida à radiação para formar as fibras poliméricas. Ou seja, a composição precursora descreve a mistura de reação antes da polimerização. A composição precursora contém um solvente polar e o material polimerizável que é miscível com o solvente polar. A composição precursora pode incluir também outros aditivos opcionais como agentes de processamento, agentes ativos ou misturas dos mesmos. O fluxo da composição precursora é, frequentemente, circundado por uma fase gasosa. Ao ser exposto à radiação, o material polimerizável dentro da composição precursora sofre uma reação de polimerização por radical livre, e são formadas fibras poliméricas. O produto de reação é um hidrogel que contém material polimerizado, o solvente polar e quaisquer aditivos opcionais. O solvente polar expande o material polimérico e faz parte do hidrogel, em vez de ser uma fase separada.

Para uso na presente invenção, os termos “fibra” e “fibra polimérica” são usados de maneira intercambiável. As fibras poliméricas podem ter qualquer comprimento, mas estão 20 frequentemente na faixa de 1 milímetro a 100 metros. A fibra polimérica tem uma razão de aspecto (isto é, razão entre comprimento e diâmetro) que é maior que 3:1. Por exemplo, a razão de aspecto pode ser maior que 4:1, maior que 5:1, maior que 6:1, maior que 8:1, ou maior que 10:1. A razão de aspecto refere-se à razão entre a dimensão mais longa da fibra polimérica e a dimensão ortogonal à dimensão mais longa. O formato em seção transversal, 25 tomado ao longo do diâmetro, pode ter qualquer formato. Em algumas modalidades, o formato em seção transversal é circular ou elíptico. Para uso na presente invenção, o termo “circular” refere-se a um formato que é circular ou quase circular. Da mesma forma, o termo “elíptico” refere-se a um formato que é elíptico ou quase elíptico.

A FIGURA 1 é uma representação esquemática de múltiplas fibras poliméricas. 30 Cada fibra polimérica 10 tem uma superfície externa 12 e uma composição interna 15. A fibra polimérica 10 é homogênea, sem qualquer interface discernível entre a superfície externa 12 e a composição interna 15, mesmo quando observada sob um microscópio, como um microscópio eletrônico de varredura ou um microscópio óptico. Ao ser preparada, a fibra polimérica é expandida pelo solvente polar incluído na composição precursora. Quando é submetida a secagem para remover pelo menos uma porção do solvente polar, a fibra polimérica seca frequentemente permanece homogênea e não contém poros ou canais internos como poros ou canais macroscópicos (isto é, maiores

que 100 nm). Essa homogeneidade da fibra polimérica e da fibra polimérica seca refere-se à matriz polimérica contendo o material polimerizado e qualquer solvente polar que possa estar presente. Se um agente ativo estiver presente, o mesmo pode ou não estar distribuído de maneira homogênea por toda a fibra polimérica. Adicionalmente, o agente 5 ativo pode estar presente em uma fase separada das matrizes poliméricas.

De modo geral, as fibras poliméricas (particularmente aquelas sem um agente ativo) não têm qualquer porosidade ou espaços vazios discerníveis, quando observadas sob um microscópio. Por exemplo, não há poros discerníveis quando as fibras poliméricas são observadas usando-se microscopia eletrônica de varredura ambiental com ampliação de até 10 50 vezes, conforme mostrado na FIGURA 4 para dois exemplos de fibras poliméricas expandidas. Frequentemente, não se pode ver quaisquer poros discerníveis quando as fibras poliméricas são observadas usando-se microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com uma ampliação de até 100 vezes, até 200 vezes, até 500 vezes, até 1.000 vezes, até 5.000 vezes, até 10.000 vezes, até 20.000 vezes ou até 50.000 vezes.

15 As fibras poliméricas são formadas a partir de uma composição precursora que contém (i) pelo menos 5%, em peso, de solvente polar, com base em um peso total da composição precursora, e (ii) um material polimerizável que é miscível com o solvente polar. O material polimerizável contém pelo menos um monômero que é capaz de polimerização de radical livre, e que tem um número médio de grupos etenicamente insaturados por 20 molécula de monômero maior que 1,0. Em algumas modalidades, outros aditivos opcionais como agentes de processamento, agentes ativos ou misturas dos mesmos podem estar presentes na composição precursora. Caso esteja presente, estes aditivos opcionais podem tanto ser dissolvidos quanto dispersos na composição precursora.

Para uso na presente invenção, o termo “solvente polar” refere-se à água, um 25 solvente orgânico miscível em água ou uma mistura desses materiais. Embora o solvente polar não seja reativo na composição precursora (isto é, o solvente polar não é um monômero), o mesmo tipicamente faz expandir a fibra polimérica resultante. Ou seja, o material polimerizável é polimerizado na presença do solvente polar, de modo que a fibra polimérica resultante seja expandida pelo solvente polar. As fibras poliméricas expandidas 30 contêm pelo menos parte do solvente polar incluído na composição precursora. Frequentemente, as fibras poliméricas expandidas contêm a maior parte, ou a totalidade, do solvente polar incluído na composição precursora.

Qualquer água usada na composição precursora pode ser água de torneira, água de poço, água desionizada, água de nascente, água destilada, água estéril ou qualquer outro tipo 35 de água adequado. Um solvente orgânico miscível em água refere-se a um solvente orgânico que é tipicamente capaz de se ligar ao hidrogênio e formar uma solução de fase única quando misturado com água. Por exemplo, uma solução de fase única existe quando o solvente

orgânico miscível em água é misturado com água em uma quantidade equivalente a pelo menos 10%, pelo menos 20%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, ou pelo menos 50%, em peso, com base no peso total da solução. Embora seja de modo ideal um líquido à temperatura ambiente, o solvente orgânico miscível em água pode, também, ser um sólido com uma temperatura de fusão abaixo de cerca de 50°C. Os solventes orgânicos miscíveis em água adequados, que frequentemente contêm grupos hidroxila ou óxi, incluem álcoois, polióis com um peso molecular médio ponderal de no máximo cerca de 300 g/mol, éteres e poliéteres com um peso molecular médio ponderal de no máximo cerca de 300 g/mol. Os solventes orgânicos miscíveis em água exemplificadores incluem, mas não se limitam a, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, etileno glicol, trietileno glicol, glicerol, polietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, polipropileno glicol, copolímeros de bloco e aleatórios de óxido de etileno e óxido de propileno, dimetoxitetráglicol, butoxitriglicol, trimetileno glicol trimetil éter, etileno glicol dimetil éter, etileno glicol monobutil éter, etileno glicol monoetil éter e misturas dos mesmos.

O solvente polar está, frequentemente, presente em uma quantidade igual a pelo menos 5%, em peso, com base em um peso total da composição precursora. Em algumas composições precursoras exemplificadoras, o solvente polar está presente em uma quantidade igual a pelo menos 10%, pelo menos 15%, pelo menos 20%, pelo menos 25%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, ou pelo menos 50%, em peso, com base no peso total da composição precursora. O solvente polar na composição precursora pode estar presente em uma quantidade de até 85%, até 80%, até 75%, até 70%, ou até 60%, em peso, com base no peso total da composição precursora. Em algumas composições precursoras, o solvente polar está presente em uma quantidade na faixa de 5 a 85%, de 10 a 85%, de 5 a 80%, de 10 a 80%, de 20 a 80%, de 30 a 80%, ou de 40 a 80%, em peso, com base no peso total da composição precursora.

O material polimerizável é miscível com o solvente polar e não é separado em fase do solvente polar. Para uso na presente invenção com referência ao material polimerizável, o termo “miscível” significa que o material polimerizável é predominantemente solúvel no solvente polar ou compatível com o solvente polar. Entretanto, pode haver uma pequena quantidade do material polimerizável que não se dissolve no solvente polar. Por exemplo, o material polimerizável pode ter uma impureza que não se dissolve no solvente polar. Em geral, pelo menos 95%, pelo menos 97%, pelo menos 98%, pelo menos 99%, pelo menos 99,5%, pelo menos 99,8%, ou pelo menos 99,9%, em peso, do material polimerizável é solúvel no solvente polar.

Para uso na presente invenção, o termo “material polimerizável” pode se referir a um monômero ou até a uma mistura de monômeros. Os termos “monômero” e “molécula de monômero” são usados de maneira intercambiável para se referirem a um composto que contém pelo menos um grupo polimerizável capaz de se polimerizar com radical livre. O

grupo polimerizável é usualmente um grupo etilénicamente insaturado.

Em algumas modalidades, o material polimerizável inclui um monômero de uma estrutura química única. Em outras modalidades, o material polimerizável inclui uma pluralidade de monômeros diferentes (isto é, há uma mistura de monômeros com estruturas químicas diferentes). Se o material polimerizável inclui um monômero ou uma mistura de monômeros, o material polimerizável tem um número médio de grupos polimerizáveis (por exemplo, grupos etilénicamente insaturados) por molécula de monômero maior que 1,0. O material polimerizável pode incluir, por exemplo, um único tipo de monômero que tem dois ou mais grupos polimerizáveis. Alternativamente, o material polimerizável pode incluir uma pluralidade de tipos diferentes de monômeros, de modo que o número médio de grupos polimerizáveis por molécula de monômero é maior que 1,0. Em algumas modalidades, o número médio de grupos polimerizáveis por molécula de monômero é igual a pelo menos 1,1, pelo menos 1,2, pelo menos 1,3, pelo menos 1,4, pelo menos 1,5, pelo menos 1,6, pelo menos 1,7, pelo menos 1,8, pelo menos 1,9, pelo menos 2,0, pelo menos 2,1, pelo menos 2,2, pelo menos 2,3, pelo menos 2,4, pelo menos 2,5, pelo menos 2,6, pelo menos 2,7, pelo menos 2,8, pelo menos 2,9, ou pelo menos 3,0.

O número médio de grupos polimerizáveis por molécula é estipulado através da determinação da concentração molar relativa de cada molécula de monômero e sua funcionalidade (número de grupos polimerizáveis) e pela determinação da média numérica da funcionalidade. Por exemplo, um material polimerizável que contém X mol por cento de um primeiro monômero com n grupos polimerizáveis e (100-X) mol por cento de um segundo monômero com m grupos polimerizáveis tem um número médio de grupos polimerizáveis por molécula de monômero igual a $[n(X) + m(100-X)]/100$. Em outro exemplo, um material polimerizável que contém X mol por cento de um primeiro monômero com n grupos polimerizáveis, Y mol por cento de um segundo monômero com m grupos polimerizáveis e (100-X-Y) mol por cento de um terceiro monômero tendo q grupos polimerizáveis tem um número médio de grupos polimerizáveis por molécula igual a $[n(X) + m(Y) + q(100-X-Y)]/100$.

O material polimerizável inclui pelo menos um monômero com dois ou mais grupos polimerizáveis. Frequentemente, o material polimerizável contém, tipicamente, pelo menos 5%, em peso, de um monômero que tem dois ou mais grupos polimerizáveis. Por exemplo, o material polimerizável pode conter pelo menos 10%, pelo menos 20%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, ou pelo menos 95%, em peso, de um monômero com dois ou mais grupos polimerizáveis.

Frequentemente, um monômero que tem dois ou mais grupos polimerizáveis contém impurezas monoméricas com menos grupos polimerizáveis. Por exemplo, um monômero com três ou mais grupos polimerizáveis pode conter impurezas com dois grupos

polimerizáveis, um grupo polimerizável, ou ambos.

A composição precursora contém geralmente de 15 a 95%, em peso, de material polimerizável com base no peso total da composição precursora. Por exemplo, a composição precursora contém pelo menos 15%, pelo menos 20%, pelo menos 25%, pelo 5 menos 30%, pelo menos 40%, ou pelo menos 50%, em peso, de material polimerizável. A composição precursora pode incluir até 95%, até 90%, até 80%, até 75%, até 70%, ou até 60%, em peso, de material polimerizável. Em algumas composições precursoras, a quantidade de material polimerizável situa-se na faixa de 15 a 90%, 20 a 90%, 30 a 90%, 40 a 90%, ou de 40 a 80%, em peso, com base no peso total da composição precursora.

10 O material polimerizável inclui frequentemente um ou mais (met)acrilatos. Para uso na presente invenção, o termo "(met)acrilato" refere-se a um metacrilato, acrilato ou misturas desses materiais. O (met)acrilato contém um grupo de (met)acriloil. O termo "(met)acriloil" refere-se a um grupo monovalente de fórmula $H_2C=CR^b-(CO)$ - onde R^b é hidrogênio ou metil e (CO) denota que o carbono é fixado ao oxigênio com uma ligação dupla. O grupo de 15 (met)acriloil é o grupo polimerizável (isto é, o grupo etenicamente insaturado) do (met)acrilato que é capaz de se polimerizar com radical livre. Todos os materiais polimerizáveis podem ser (met)acrilatos ou podem incluir um ou mais (met)acrilatos em combinação com outros monômeros que tenham grupos etenicamente insaturados.

20 Em muitas modalidades, o material polimerizável inclui um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato). Os termos poli(óxido de alquíleno (met)acrilato), poli(alquíleno glicol (met)acrilato), (met)acrilato alcoxilado e poli(met)acrilato alcoxilado podem ser usados de maneira intercambiável para se referirem a um (met)acrilato com pelo menos um grupo que contenha duas ou mais unidades de resíduo de óxido de alquíleno (também chamada de unidades de óxido de alquíleno). Existem frequentemente pelo menos 5 unidades de 25 resíduo de óxido de alquíleno. A unidade de óxido de alquíleno é um grupo divalente de fórmula $-OR-$ onde R é um alquíleno com até 10 átomos de carbono, até 8 átomos de carbono, até 6 átomos de carbono ou até 4 átomos de carbono. As unidades de óxido de alquíleno são frequentemente selecionadas a partir de unidades de óxido de etíleno, unidades de óxido de propíleno, unidades de butilenóxido ou misturas dos mesmos.

30 Contanto que o número médio de grupos etenicamente insaturados (por exemplo, grupos (met)acriloil) por molécula de monômero seja maior que 1,0, o material polimerizável pode incluir um único (met)acrilato ou uma mistura de (met)acrilato. Para se obter um número médio de grupos (met)acriloil por molécula de monômero maior que 1,0, pelo menos parte do (met)acrilato presente no material polimerizável tem dois ou mais grupos (met)acriloil por molécula de monômero. Por exemplo, o material polimerizável pode conter um (met)acrilato com dois grupos de (met)acriloil por molécula de monômero ou pode conter uma mistura de um (met)acrilato com dois grupos de (met)acriloil por molécula de monômero em combinação

com um ou mais (met)acrilatos com um grupo de (met)acrioloil por molécula de monômero. Em outro exemplo, o material polimerizável pode conter um (met)acrilato com três grupos de (met)acrioloil por molécula de monômero ou pode conter uma mistura de um (met)acrilato com três grupos de (met)acrioloil por molécula de monômero em combinação com um ou mais (met)acrilatos com um grupo de (met)acrioloil por molécula de monômero, dois grupos de (met)acrioloil por molécula de monômero ou uma mistura desses materiais.

Os exemplos específicos de materiais polimerizáveis adequados com um grupo etilenicamente insaturado por molécula de monômero incluem, mas não se limitam a, 2-hidróxi etila (met)acrilato, 2-hidróxi propila (met)acrilato, 3-hidróxi propila (met)acrilato, 4-hidróxi butila (met)acrilato, (met)acrilonitrila, (met)acrilamida, caprolactona (met)acrilato, poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) (por exemplo, poli(óxido de etíleno (met)acrilato), poli(óxido de propileno (met)acrilato) e poli(óxido de etíleno-co-óxido de propileno (met)acrilato)), alcóxi poli(óxido de alquíleno (met)acrilato), ácido (met)acrílico, β -carboxietil (met)acrilato, tetrahidrofurfural (met)acrilato, N-vinila pirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-alquil(met)acrilamida (por exemplo, N-metil(met)acrilamida) e N,N-dialquil(met)acrilamida (por exemplo, N,N-dimetil(met)acrilamida).

Os materiais polimerizáveis adequados com dois grupos etilenicamente insaturados por molécula de monômero incluem, por exemplo, di(met)acrilatos alcoxilados. Exemplos de di(met)acrilatos alcoxilados incluem, mas não se limitam a, poli(óxido de alquíleno di(met)acrilatos) como poli(óxido de etíleno di(met)acrilatos) e poli(óxido de propileno di(met)acrilatos); alcoxilado diol di(met)acrilatos como butano diol di(met)acrilatos etoxilados, butano diol di(met)acrilatos propoxilados e hexano diol di(met)acrilatos etoxilados; trimetilol propano di(met)acrilatos alcoxilados como trimetilol propano di(met)acrilato etoxilado e trimetilol propano di(met)acrilato propoxilado; e pentaeritritol di(met)acrilatos alcoxilados como pentaeritritol di(met)acrilato etoxilado e pentaeritritol di(met)acrilato propoxilado.

Exemplos de materiais polimerizáveis adequados com três grupos etilenicamente insaturados por molécula de monômero incluem, por exemplo, tri(met)acrilatos alcoxilados. Exemplos de tri(met)acrolatos alcoxilados incluem, mas não se limitam a, tri(met)acrilato de propano trimetilol alcoxilado como tri(met)acrilato de propano trimetilol etoxilado, tri(met)acrilato de propano trimetilol propoxilado e copolímero de óxido de etíleno/óxido de propileno tri(met)acrilato de propano trimetilol; e pentaeritritol tri(met)acrilatos alcoxilados como pentaeritritol tri(met)acrilatos etoxilados.

Os materiais polimerizáveis adequados com pelo menos quatro grupos etilenicamente insaturados por monômero incluem, por exemplo, tetra(met)acrilatos alcoxilados e penta(met)acrilatos alcoxilados. Exemplos de tetra(met)acrilatos alcoxilados incluem pentaeritritol tetra(met)acrilatos alcoxilados como pentaeritritol tetra(met)acrilatos etoxilados.

Em algumas modalidades, o material polimerizável inclui um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) com pelo menos 2 grupos de (met)acrioloil por molécula de monômero. A

porção alcoxilada (isto é, a porção de poli(óxido de alquíleno)) tem, frequentemente, pelo menos 5 unidades de óxido de alquíleno selecionadas das unidades de óxido de etíleno, unidades de óxido de propileno, unidades de butilenóxido ou uma combinação das mesmas. Ou seja, cada mol do poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) contém pelo menos 5 moles de unidades de óxido de alquíleno. A pluralidade de unidades de óxido de alquíleno facilita a solubilidade do poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) no solvente polar. Alguns poli(óxido de alquíleno (met)acrilatos) exemplificadores contêm pelo menos 6 unidades de óxido de alquíleno, pelo menos 8 unidades de óxido de alquíleno, pelo menos 10 unidades de óxido de alquíleno, pelo menos 12 unidades de óxido de alquíleno, pelo menos 15 unidades de óxido de alquíleno, pelo menos 20 unidades de óxido de alquíleno ou pelo menos 30 unidades de óxido de alquíleno. O poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) pode conter cadeias de poli(óxido de alquíleno) que são cadeias de homopolímero, cadeias de copolímero de bloco, cadeia de copolímero aleatório ou misturas das mesmas. Em algumas modalidades, as cadeias de poli(óxido de alquíleno) são cadeias de poli(óxido de etíleno).

Pode-se usar qualquer peso molecular desse poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) tendo pelo menos 2 grupos (met)acriolil e pelo menos 5 unidades de óxido de alquíleno, contanto que fibras poliméricas possam ser formadas a partir da composição precursora. O peso molecular médio ponderal deste poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) é muitas vezes no máximo 2000 g/mol, no máximo 1800 g/mol, no máximo 1600 g/mol, no máximo 1400 g/mol, no máximo 1200 g/mol ou no máximo 1000 g/mol. Em outras aplicações, entretanto, é desejável incluir um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) no material polimerizável que tenha um peso molecular médio ponderal maior que 2000 g/mol.

A preparação de alguns poli(óxido de alquíleno (met)acrilatos) exemplificadores com múltiplos grupos de (met)acriolil é descrita na patente US nº 7.005.143 (Abuelyaman et al.) bem como nas patentes US de nº de publicação do pedido 2005/0215752 A1 (Popp et al.), 2006/0212011 A1 (Popp et al.) e 2006/0235141 A1 (Riegel et al.). Poli(óxido de alquíleno (met)acrilatos) adequados com uma média de funcionalidade de (met)acriolil por molécula de monômero equivalente a pelo menos 2 e com pelo menos 5 unidades de óxido de alquíleno estão comercialmente disponíveis, por exemplo, junta à Sartomer (Exton, PA, EUA) sob designações comerciais de "SR9035" (triacrilato de trimetilol propano (15) etoxilado), "SR499" (triacrilato de trimetilol propano (6) etoxilado), "SR502" (triacrilato de trimetilol propano (9) etoxilado), "SR415" (triacrilato de trimetilol propano (20) etoxilado) e "CD501" (triacrilato de trimetilol propano (6) propoxilado) e "CD9038" (bisfenol A diacrilato (30) etoxilado). O número entre parênteses refere-se ao número médio de unidades de óxido de alquíleno por molécula de monômero. Outros poli(óxido de alquíleno (met)acrilatos) adequados incluem triacrilato de trimetilol propano polialcoxilado como os disponíveis comercialmente junto à BASF (Ludwigshafen, Alemanha) sob a designação

comercial de “LAROMER” com pelo menos 30 unidades de óxido de alquileno.

O material polimerizável frequentemente inclui pelo menos 5%, em peso, de poli(óxido de alquileno (met)acrilato) com pelo menos 2 grupos (met)acriolil por molécula de monômero e pelo menos 5 unidades de óxido de alquileno. Por exemplo, o material polimerizável pode conter 5 pelo menos 10%, pelo menos 20%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, ou pelo menos 95 porcentagem em peso do poli(óxido de alquileno (met)acrilato tendo pelo menos 2 grupos (met)acriolil por monômero, e tendo pelo menos 5 unidades de óxido de alquileno.

Algumas composições precursoras exemplificadoras contêm um poli(óxido de alquileno (met)acrilato) com pelo menos 2 grupos de (met)acriolil por molécula de monômero, com pelo menos 5 unidades de óxido de etileno e com um peso molecular médio ponderal menor que 2000 g/mol. Este material polimerizável pode ser o único material polimerizável na composição precursora ou pode ser combinado com outros monômeros que sejam miscíveis no solvente polar. As composições precursoras exemplificadoras mais 10 específicas contêm um poli(óxido de etileno) (met)acrilato com pelo menos 2 grupos de (met)acriolil por molécula de monômero, com pelo menos 5 unidades de óxido de etileno e com um peso molecular médio ponderal menor que 2000 g/mol. Uma composição precursora exemplificadora ainda mais específica pode incluir um triacrilato de propano 15 trimetilol etoxilado com um peso molecular médio ponderal menor que 2000 g/mol. Muitas vezes o triacrilato de propano trimetilol etoxilado contém impurezas com um grupo de (met)acriolil, dois grupos de (met)acriolil ou misturas dos mesmos. Por exemplo, o comercialmente disponível “SR415” (triacrilato de trimetilol propano (20) etoxilado), muitas 20 vezes tem uma funcionalidade média por molécula de monômero menor que 3 (quando analisada, a funcionalidade média por molécula de monômero foi de cerca de 2,5).

Em adição ao poli(óxido de alquileno (met)acrilato) tendo pelo menos 2 grupos (met)acriolil por molécula de monômero e pelo menos 5 unidades de óxido de alquileno, a composição precursora pode incluir outros monômeros que são adicionados para conferir determinadas características à fibra polimérica. Em alguns casos, a composição precursora pode conter um monômero aniônico. Para uso na presente invenção, o termo 25 “monômero aniônico” refere-se a um monômero que contém um grupo etenicamente insaturado em adição a um grupo ácido selecionado a partir de um ácido carboxílico (isto é, carbóxi) com grupo (-COOH) ou um sal do mesmo, um grupo ácido sulfônico (-SO₃H) ou um sal do mesmo, um grupo sulfato (-SO₄H) ou um sal do mesmo, um grupo de ácido fosfônico (-PO₃H₂) ou um sal do mesmo, um grupo fosfato (-OPO₃H) ou um sal do mesmo 30 ou uma mistura do mesmo. Dependendo do pH da composição precursora, o monômero aniônico pode estar em um estado neutro (forma ácida) ou sob a forma de um sal (forma aniônica). Os contraíons da forma aniônica são muitas vezes selecionados a partir de 35

metais alcali, metais alcalino-terrosos, íons de amônio ou um íon de amônio substituído com várias grupos alquila como um íon tetraalquil amônio.

Os monômeros aniônicos adequados com grupos carbóxi incluem, mas não se limitam a, ácido acrílico, ácido metacrílico e vários carbóxi alquila(met)acrilatos como 2-carboxietilacrilato, 2-carboxietilmacetacrilato, 3-carboxipropilacrilato e 3-carboxipropilmacetacrilato. Outros monômeros aniônicos adequados com grupos carbóxi incluem ácidos (met)acrioloilamino como os descritos na patente US nº 4.157.418 (Heilmann). Os ácidos (met)acrioloilamino exemplificadores incluem, mas não se limitam a, N-acrioloilglicina, ácido N-acrioloilaspártico, N-acrioloil- β -alanina e ácido 2-acrilamidoglicólico.

Monômeros aniônicos adequados com grupos ácido sulfônico incluem, mas não se limitam a, vários ácidos (met)acrilamidosulfônico como ácido N-acrilamidometanosulfônico, ácido 2-acrilamidoetanosulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico e ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfônico. Os monômeros aniônicos adequados com grupos ácido fosfônico incluem, mas não se limitam a, ácidos (met)acrilamidoalquilfosfônico como ácido 2-acrilamidoetilfosfônico e ácido 3-metacrilamidopropilfosfônico. Os monômeros aniônicos adequados com grupos fosfato incluem fosfatos de alquíleno glicol (met)acrilatos como fosfatos de etíleno glicol (met)acrilato e fosfatos de propíleno glicol (met)acrilato. Os sais de quaisquer um desses monômeros ácidos também podem ser usados.

O monômero aniônico, caso esteja presente, pode aumentar o grau de expansão da fibra polimérica. Ou seja, o grau de expansão pode ser alterado frequentemente pela variação da quantidade do monômero aniônico bem como a quantidade de outro monômero(s) hidrofílico(s) na composição precursora. O grau de expansão é geralmente proporcional à quantidade total de solvente polar que pode ser sorvido pela fibra polimérica. O monômero aniônico está frequentemente presente em uma quantidade na faixa de 0 a menos de 50%, em peso, com base no peso total do material polimerizável. Por exemplo, a composição precursora pode conter até 40%, até 30%, até 20%, até 15%, ou até 10%, em peso, de monômero aniônico. A composição precursora em alguns exemplos contém pelo menos 0,5%, pelo menos 1%, pelo menos 2%, ou pelo menos 5%, em peso, de monômero aniônico. Algumas composições precursoras não contêm um monômero aniônico.

Em outras modalidades, a composição precursora pode incluir um monômero catiônico. Para uso na presente invenção, o termo "monômero catiônico" refere-se a um monômero com um grupo etenicamente insaturado bem como um grupo amino, um sal de um grupo amino ou uma mistura desses materiais. Por exemplo, o monômero catiônico pode ser amino (met)acrilato ou um amino (met)acrilamida. O grupo amino pode ser um grupo amino primário ou um sal do mesmo, um grupo amino secundário ou um sal do mesmo, um grupo amino terciário ou um sal do mesmo ou um sal quaternário. Os monômeros catiônicos frequentemente incluem um grupo amino terciário ou um sal do mesmo, ou um sal de

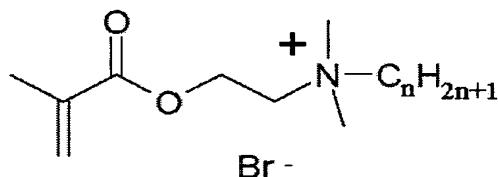
amônio quaternário. Dependendo do pH da composição precursora, alguns monômeros catiônicos podem estar em um estado neutro (forma básica) ou sob a forma de um sal (forma catiônica). Os contrafôns da forma catiônica são muitas vezes selecionados a partir de halatos (por exemplo, brometos ou cloretos), sulfatos, sulfatos de alquila (por exemplo, metossulfato ou etossulfato), bem como vários ânions de carboxilato (por exemplo, acetato).

Os amino (met)acrilatos exemplificadores incluem N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilatos e N-alquilaminoalquil(met)acrilatos como, por exemplo, N,N-dimetilaminoetilmétacrilato, N,N-dimetilaminoetilacrilato, N,N-diethylaminoetilmétacrilato, N,N-diethylaminoetilacrilato, N,N-dimetilaminopropilmétacrilato, N,N-dimetilaminopropilacrilato, N-ter-butilaminopropilmétacrilato e N-ter-butilaminopropilacrilato.

As (met)acrilamidas de amino exemplificadores 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-(1,1-dimetil-3-imidazolilapropil), acrilamida de N-(1,1-dimetil-3-imidazolilapropil), acrilamida de N-(3-benzoimidazolilapropil) e metacrilamida de N-(3-benzoimidazolilapropil).

Exemplos de sais de amônio quaternário monomérico incluem, mas não se limitam a, sais de (met)acrilamido alquil trimetilamônio (por exemplo, cloreto de 3-metacrilamido propil trimetil amônio e cloreto de 3-acrilamidopropil trimetil amônio) e sais de (met)acrilóxi alquil trimetilamônio (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 metil sulfato de 2-acrilóxi etil trimetil amônio).

Outros exemplos de sais de amônio quaternário monomérico incluem um grupo dimetil alquil amônio com o grupo alquila que tem de 2 a 22 átomos de carbono, ou de 2 a 20 átomos de carbono. Ou seja, o monômero inclui um grupo de fórmula $-N(CH_3)_2(C_nH_{2n+1})^+$ onde n é um número inteiro com um valor de 2 a 22. Os monômeros exemplificadores incluem, mas não se limitam a, monômeros da seguinte fórmula



onde n é um número inteiro na faixa de 2 a 22. A síntese destes monômeros é descrita na patentes US n° 5.437.932 (Ali et al.). Estes monômeros podem ser preparados, por exemplo, através da combinação de sal metacrilato de dimetil amino etila, acetona, 1-bromoalcano com 2 a 22 átomos de carbono e, opcionalmente, um antioxidante. A mistura resultante pode ser agitada por cerca de 16 horas a cerca de 35°C e, então, deixada resfriar até a temperatura ambiente. O precipitado sólido brando resultante pode, então, ser isolado

através da filtragem, lavado com acetato de etila frio e secado sob vácuo a 40°C.

Alguns monômeros catiônicos, como aquelas com um grupo amino quaternário, podem conferir propriedades microbicidas à fibra polimérica. O monômero catiônico está frequentemente presente em uma quantidade na faixa de 0 a 50%, em peso, com base no peso total do material polimerizável. Por exemplo, a composição precursora pode conter até 40%, até 30%, até 20%, até 15%, ou até 10%, em peso. A composição precursora em alguns exemplos contém pelo menos 0,5%, pelo menos 1%, pelo menos 2%, ou pelo menos 5%, em peso, de monômero catiônico. Algumas composições precursoras não contêm um monômero catiônico.

Alguns materiais polimerizáveis exemplificadores contêm somente monômeros não-iônicos. Ou seja, o material polimerizável é substancialmente isento tanto de monômeros aniônicos como de monômeros catiônicos. Para uso na presente invenção com referência aos monômeros aniônicos ou catiônicos, "substancialmente isento" significa que o material polimerizável contém menos de 1%, menos de 0,5%, menos de 0,2%, ou menos de 0,1%, em peso, de monômero aniônico ou monômero catiônico com base no peso do material polimerizável. Por exemplo, quaisquer monômeros iônicos que estejam presentes podem estar presentes sob a forma de uma impureza em outro monômero.

Em algumas modalidades, as composições precursoras contêm (a) de 5% a 85%, em peso, de solvente polar, com base em um peso total da composição precursora, e (b) de 15% a 95%, em peso, de material polimerizável, com base em um peso total da composição precursora. O material polimerizável é miscível ao solvente polar, e tem um número médio de grupos etilicamente insaturados por molécula de monômero maior que 1,0. O material polimerizável inclui um poli(óxido de alquileno (met)acrilato) com pelo menos 2 grupos de (met)acriolil e com pelo menos 5 unidades de óxido de alquileno.

Em adição ao solvente polar e ao material polimerizável, a composição precursora pode incluir um ou mais aditivos opcionais como agentes de processamento, agentes ativos ou misturas dos mesmos. Quaisquer um destes aditivos opcionais podem ser dissolvidos ou dispersos na composição precursora.

Para uso na presente invenção, o termo "agente de processamento" refere-se a um composto ou mistura de compostos que é adicionado primeiramente para alterar as características físicas ou químicas tanto da composição precursora como do material polimérico. Ou seja, o agente de processamento é adicionado com o propósito de alterar a composição precursora ou facilitar a formação do material polimérico. Se adicionado, o agente de processamento é tipicamente adicionado à composição precursora. Estes agentes de processamento são, tipicamente, não considerados como agentes ativos.

Os agentes de processamento adequados incluem, mas não se limitam a, modificadores de reologia como espessantes poliméricos (como goma, celulose, pectina e similares) ou espessantes inorgânicos (como argilas, géis de sílica e similares), tensoativos

que modificam a tensão superficial, emulsificadores que estabilizam a composição precursora, solubilizadores que aumentam a solubilidade dos monômeros no solvente polar, iniciadores para facilitar a reação de polimerização do material polimerizável, agentes retardadores ou de transferência de cadeia, aglutinantes, dispersantes, fixadores, agentes espumantes, auxiliadores de fluxo, estabilizadores de espuma, reforçadores de espuma, gelificantes, glossers, propelentes, ceras, compostos para deprimir o ponto de congelamento e/ou aumentar o ponto de ebulação da composição precursora e plastificantes.

Qualquer agente de processamento opcional está tipicamente presente em uma quantidade de no máximo 20%, no máximo 15%, no máximo 10%, no máximo 8%, no máximo 6%, no máximo 4%, no máximo 2%, no máximo 1%, ou no máximo 0,5%, em peso, com base no peso total da composição precursora.

Um agente de processamento exemplificador consiste em um iniciador. A maioria das composições precursoras inclui um iniciador para a reação de polimerização de radical livre. O iniciador pode ser um fotoiniciador, um iniciador térmico ou um par redox. O iniciador pode ser tanto solúvel na composição precursora como disperso na composição precursora.

Um exemplo de um fotoiniciador solúvel adequado consiste no 2-hidróxi-1-[4-(2-hidróxi etóxi)fenila]-2-metil-1-propanona, que é comercialmente disponíveis sob a designação comercial de "IRGACURE 2959" junto à Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY, EUA). Um exemplo de um fotoiniciador disperso adequado consiste no alfa, alfa-dimetóxi-alfa-fenilacetofenona, que é comercialmente disponível sob a designação comercial de "IRGACURE 651" junto à Ciba Specialty Chemicals. Outros fotoiniciadores adequados são os fotoiniciadores acrilamidoacetil, descritos na patente US nº 5.506.279, que contêm um grupo polimerizável bem como um grupo que pode funcionar como iniciador. O iniciador não é usualmente um iniciador redox conforme usado em algumas composições polimerizáveis conhecidas na técnica. Tais iniciadores poderiam reagir com agentes bioativos, caso estejam presentes.

Os iniciadores térmicos adequados incluem, por exemplo, compostos azo, peróxidos ou hidroperóxidos, persulfatos ou similares. Os compostos azo exemplificadores incluem 2,2'-azobis[2-(2-imidazolina-2-íla)propano] dicloridrato, 2,2'-azo bis(2-amidino propano)dicloridrato e 4,4'-azobis-(4-ácido cianopentanóico). Exemplos de iniciadores térmicos de composto azo comercialmente disponíveis incluem materiais disponível junto à DuPont Specialty Chemical (Wilmington, DE, EUA) sob a designação comercial "VAZO" como "VAZO 44", "VAZO 56" e "VAZO 68". Os peróxidos e hidroperóxidos adequados incluem peróxido de acetila, hidroperóxido t-butila, hidroperóxido cumeno e ácido peroxiacético. Os persulfatos adequados incluem, por exemplo, persulfato de sódio e persulfato de amônio.

Em outros exemplos, o iniciador de radical livre é um par redox como persulfato de amônio ou de sódio e N,N,N',N'-tetrametila-1,2-diaminoetano; persulfato de sódio ou amônio e sulfato de amônio ferroso; peróxido de hidrogênio e sulfato de amônio ferroso;

hidroperóxido de cumeno e N,N-dimetilanilina; ou similares.

Em algumas modalidades, a composição precursora inclui somente o material polimerizável, o solvente polar e um iniciador como um fotoiniciador. Na maioria das modalidades, o iniciador está presente em uma quantidade igual a não mais que 4%, no máximo 3%, não mais que 2%, não mais que 1%, ou não mais que 0,5%, em peso, com base no peso total da composição precursora.

A composição precursora pode incluir um ou mais agentes ativos opcionais. O agente ativo oferece algumas funcionalidades adicionais à fibra polimérica. A fibra polimérica funciona como um veículo para o agente ativo. Caso esteja presente, os agentes ativos estão usualmente presentes em uma quantidade de no máximo 30%, no máximo 25%, no máximo 20%, no máximo 15%, no máximo 10%, ou no máximo 5%, em peso, com base no peso total da composição precursora.

Em algumas modalidades, o agente ativo pode migrar para dentro e para fora da fibra polimérica. Em outras modalidades, o agente ativo tende a ser estacionário e a permanecer no interior da fibra de polímero. Por exemplo, o tamanho molecular do agente ativo pode impedir a eluição ou difusão do agente ativo para fora da fibra. Em outro exemplo, o agente ativo pode estar fixado à fibra com uma ligação covalente ou iônica. Os agentes ativos podem, opcionalmente, ter um ou mais grupos etilicamente insaturados que podem reagir com outros grupos etilicamente insaturados para se tornar parte do material polimérico, ou para se fixarem ao material polimérico na fibra.

Alguns agentes ativos são agentes biologicamente ativos. Para uso na presente invenção, os termos “agente ativo biologicamente” e “agente bioativo” são usados de maneira intercambiável e referem-se a um composto ou mistura de compostos que tem alguns efeitos conhecidos nos sistemas vivos como, por exemplo, uma bactéria ou outros microorganismos, plantas, peixe, inseto ou mamífero. O agente bioativo é adicionado com o propósito de afetar o sistema vivo como afetando o metabolismo do sistema vivo. Exemplos de agentes bioativos incluem, mas não se limitam a, medicamentos, herbicidas, inseticidas, agentes antimicrobianos, desinfetantes e agentes antissépticos, anestésicos locais, adstringentes, agentes fungicidas, agentes bactericidas, fatores de crescimento, vitaminas, extratos herbais, antioxidantes, esteróides ou outros agentes anti-inflamatórios, compostos que promovem a cicatrização de ferimentos, vasodilatadores, exfoliantes como alfa-hidróxi ácidos ou beta-hidróxi ácidos, enzimas, nutrientes, proteínas e carboidratos. Ainda, outros agentes bioativos incluem agentes para bronzeamento artificiais, acelerantes de bronzeamento, agentes suavizadores da pele, agentes para fortalecimento de pele, agentes antiamarrotamento, agentes para reparo de pele, agentes inibidores de sebo, estimuladores de sebo, inibidores de protease, ingredientes anticoceira, agentes para inibição de crescimento capilar, agentes para aceleração de crescimento capilar, sensibilizadores de pele, tratamentos antiespinhas,

agentes para depilação, removedores de cabelo, removedores de milho, removedores de calo, removedores de verruga, agentes protetores solar, repelentes de inseto, desodorantes e antitranspirantes, corantes capilares, agentes alvejantes e agentes anticaspas. Qualquer outro agente bioativo adequado conhecido na técnica pode ser usado.

5 Outros agentes ativos não são biologicamente ativos. Esses agentes ativos são adicionados para conferir alguma funcionalidade não-biológica à fibra polimérica. Ou seja, estes agentes ativos não são adicionados com o propósito de afetar um sistema vivo como afetar o metabolismo do sistema vivo. Os agentes ativos adequados, por exemplo, podem ser selecionados para alterar o odor, a carga, a cor, a densidade, o pH, a osmolaridade, a atividade
10 de água, a força iônica ou o índice de refração da fibra polimérica. O agente ativo pode ser selecionado também para fornecer um grupo ou composto reativo. Exemplos de agentes não-biologicamente ativos incluem emulsificantes ou tensoativos (incluindo tensoativos aniónicos, tensoativos catiônicos, tensoativos zwiterônicos, tensoativos não-iônicos e combinações dos mesmos), pigmentos, óxidos inorgânicos (como dióxido de silício, óxido de titânio, alumina e zircônia), fragrâncias como agentes de aromaterapia e perfumes, agentes absorventes de odor, umectantes, lubrificantes, corantes, agentes de coloração ou alvejamento, aromatizantes, agentes decorativos como brilho, emolientes, ácidos, bases, tampões, indicadores, sais solúveis, agentes quelantes e similares. Alguns umectantes que são líquidos à temperatura ambiente e que são miscíveis com água (por exemplo, glicóis e outros polióis) nas quantidades
15 usadas, são considerados como parte do solvente polar quando é calculada a composição porcentual da fibra polimérica expandida ou da fibra polimérica seca.
20

Em algumas modalidades, o agente ativo é um indicador. Qualquer substância química adequada pode ser usada para o indicador. O indicador pode detectar, por exemplo, uma faixa de pH específica ou a presença de uma classe de compostos específica. A presença de
25 algumas classes específicas de compostos pode resultar em uma alteração de cor. A ninidrina, por exemplo, pode ser usada para detectar a presença de uma proteína ou de um grupo amino. O indicador pode também ser um indicador de pH típico como azul metil ou fenolftaleína.

Nanopartículas de óxidos inorgânicos podem ser adicionadas às fibras poliméricas para aumentar o índice de refração das fibras. Por exemplo, as fibras poliméricas podem ser
30 carregadas com nanopartículas de zircônia ou titânia. As nanopartículas de zircônia podem ser preparadas usando os métodos da presente invenção descritos, por exemplo, na patente US nº 6.376.590 (Kolb et al.) e publicação de patentes US nº 2006/0148950A1 (Davidson et al.).

Qualquer um dos agentes ativos pode ter um grupo polimerizável. Um grupo polimerizável no agente ativo pode ser usado para impedir a migração do agente ativo para
35 fora da fibra polimérica. Os monômeros catiônicos com um grupo etenicamente insaturado bem como um grupo amino quaternário podem funcionar como um agente microbicida e podem ser incluídos no material polimerizável da composição precursora. O monômero

catiônico é muitas vezes um (met)acrilato com um grupo amino quaternário.

Como as fibras poliméricas tipicamente têm grupos polimerizáveis não-reagidos, as fibras poliméricas podem ser reagidas, após sua formação, com agentes ativos que tem grupos polimerizáveis. Por exemplo, um monômero catiônico que tem um grupo etilicamente insaturado e um grupo amino quaternário pode ser reagido com as fibras poliméricas que tem grupos etilicamente insaturados não-reagidos. Uma mistura contendo as fibras poliméricas, o monômero catiônico e um fotoiniciador pode ser exposta a radiação actínica para reagir o grupo etilicamente insaturado do monômero catiônico com um grupo etilicamente insaturado não-reagido da fibra polimérica. O produto de reação é uma fibra polimérica com grupos amino quaternários ligados à mesma.

O método para formação de fibras poliméricas inclui a obtenção de uma composição precursora, e a formação de um fluxo da mesma que é circundado por uma fase gasosa. O método inclui, ainda, expor o fluxo a radiação durante tempo suficiente para polimerizar pelo menos parcialmente o material polimerizável presente na composição precursora, e para formar uma primeira fibra polimérica expandida.

Qualquer das composições precursoras acima descritas pode ser usada no método para formação de fibras poliméricas. O material polimerizável incluído na composição precursora tem um número médio de grupos etilicamente insaturados por molécula de monômero maior que 1,0. Em algumas modalidades, o material polimerizável inclui (i) um poli(óxido de alquileno (met)acrilato) com pelo menos 2 grupos de (met)acriloil e com pelo menos 5 unidades de óxido de alquileno.

Mediante à exposição à radiação, o material polimerizável dentro da composição precursora é submetido a uma reação de polimerização de radical livre. Para uso na presente invenção, o termo “radiação” refere-se à radiação actínica (por exemplo, radiação com um comprimento de onda na região do espectro ultravioleta ou visível), partículas aceleradas (por exemplo, radiação por feixe de elétrons), térmica (por exemplo, radiação infravermelha ou por calor) ou similares. A radiação é frequentemente uma radiação actínica ou com partículas aceleradas, porque estas fontes de energia tendem a fornecer bom controle sobre a iniciação e a taxa de polimerização. Adicionalmente, a radiação actínica e com partículas aceleradas podem ser usadas para cura em temperatura relativamente baixas. Tal fato evita a degradação dos componentes os quais podem ser sensíveis às temperaturas relativamente altas que podem ser exigidas para iniciar a reação de polimerização com a radiação térmica. Quaisquer fontes de radiação actínica que podem produzir energia na região desejada do espectro eletromagnético podem ser usadas. As fontes exemplificadoras de radiação actínica incluem lâmpadas de mercúrio, lâmpadas de xenônio, lâmpadas de arco de carbono, lâmpadas com filamentos de tungstênio, lasers, luz solar e similares.

A FIGURA 2 é uma representação esquemática de um exemplo de processo para

fabricação de fibras poliméricas. O processo 20 inclui um sistema de alimentação 30 e um sistema de polimerização 40. Uma composição precursora 50, que contém pelo menos um material polimerizável e um solvente polar, é fornecida ao sistema de alimentação 30. Dentro do sistema de polimerização 40, o material polimerizável na composição precursora 50 é exposto à radiação e submete-se a uma reação de polimerização de radical livre para formar o material polimérico.

O sistema de alimentação 30 inclui uma fonte de pressão 35 que aplica pressão à composição precursora 50. A pressão é geralmente menor que 345 kPa (50 libras por polegada quadrada (psi)), menor que 276 kPa (40 psi), ou menor que 207 kPa (30 psi). Por exemplo, a pressão situa-se, às vezes, na faixa de 138 a 207 kPa (20 a 30 psi). Do sistema de polimerização 40, é obtida a fibra polimérica expandida. A fibra polimérica expandida é geralmente homogênea e tem uma razão de aspecto maior que 3:1. Cada um do sistema de alimentação 30 e do sistema de polimerização 40 do processo 20 pode incluir vários elementos.

O sistema de alimentação 30 inclui um reservatório 32 e pelo menos uma saída 34. O reservatório 32 pode ser uma panela ou outro recipiente dentro do qual um volume de composição precursora pode ser vertido ou, de outro modo, adicionado e, então, colocado sob pressão. O reservatório 32 pode ser feito de metal, plástico, vidro ou outro material. De preferência, a composição precursora 50 não adere a, nem reage com, o reservatório 32, ou é de outro modo facilmente removida do reservatório 32. O reservatório 32 é suficientemente resistente para suportar as pressões exercidas pela fonte de pressão 35. Essa pressão é, frequentemente, de pelo menos 34 kPa (5 psi), pelo menos 69 kPa (10 psi), pelo menos 138 kPa (20 psi) ou pelo menos 207 kPa (30 psi). A saída 34 pode ser simples como uma abertura ou orifício no reservatório 32 ou pode ser um elemento separado, como um atomizador ultra-sônico. Na modalidade mostrada na FIGURA 2, a saída 34 é simplesmente uma abertura no reservatório 32. A saída 34 facilita a formação de um fluxo da composição precursora 50. A conexão do reservatório 32 à saída 34 pode envolver o uso de qualquer tubulação adequada. Em uma modalidade específica, uma primeira linha de alimentação 36 (por exemplo, flexível) transporta a composição precursora 50 do reservatório 32 para uma segunda linha de alimentação 38 (por exemplo, rígida) que, por sua vez, transporta a composição 50 para a saída 34 e para o sistema de polimerização 40. O sistema de polimerização 40 inclui uma fonte de radiação 42 e um dispositivo de proteção 44. O dispositivo de proteção 44 está frequentemente presente para direcionar a radiação a partir da fonte 42 para o local desejado e para as pessoas ou os equipamentos que possam estar muito próximos.

Nesta modalidade, o sistema de polimerização 40 inclui, também, um elemento de manejo 46 que protege ou isola a composição precursora 50 (por exemplo, o fluxo da composição precursora 50) contra qualquer fluxo de ar em alta velocidade que possa ocorrer

a partir da fonte de radiação 42. O elemento de gerenciamento 46 pode permitir controle do ambiente local onde a polimerização ocorre. Ou seja, o elemento de manejo 46 pode ser usado para controlar a composição da fase gasosa que circunda o fluxo de composição precursora 50, conforme este é exposto à fonte de radiação 42.

5 A fonte de radiação 42 pode ser uma fonte de radiação única ou uma pluralidade de fontes de radiação que são iguais ou diferentes. A fonte de radiação 42 fornece energia como radiação infravermelha, radiação visível, radiação ultravioleta, radiação por feixe de elétrons, radiação de microondas ou radiação de frequência de rádio. A fonte de energia particular usada dependerá da composição precursora 50 particular. As fontes de radiação não-
10 ionizante adequadas incluem fontes pulsadas e contínuas e podem ser fontes de faixa estreita e de faixa larga como fontes monocromáticas. As fontes de radiação não-ionizante exemplificadoras incluem, mas não se limitam a, lâmpadas de mercúrio (como versões de alta, média e baixa pressão bem como suas versões aditivas ou dopadas), lâmpadas fluorescentes, lâmpadas germicidas, lâmpadas de haleto de metal, lâmpadas de halogênio,
15 diodos emissores de luz, lasers, lâmpadas excimer, lâmpadas de xenônio pulsado, lâmpadas de tungstênio e lâmpadas incandescentes. As fontes de radiação infravermelha e as fontes de radiação de microondas podem ser usadas, bem como as fontes de radiação ionizante como feixes de elétrons. Uma combinação de fontes de radiação pode, também, ser usada.

20 Em alguns métodos exemplificadores, a radiação eletromagnética com um comprimento de onda na faixa de 100 a 1000 nanômetros, 100 a 800 nanômetros ou 100 a 700 nanômetros pode ser usada. Em alguns métodos, a radiação ultravioleta com um comprimento de onda na faixa de 100 a 400 nanômetros ou 200 a 400 nanômetros pode ser usada. A radiação ultravioleta com comprimentos de onda abaixo 200 nm de fontes excimer, por exemplo, pode ser usada. Em muitas modalidades, a fonte de radiação 42 é uma fonte
25 ultravioleta de alta radiância, como uma lâmpada de mercúrio de pressão média de pelo menos 40 W/cm (100 W/polegada). As lâmpadas de baixa radiância, incluindo as lâmpadas de mercúrio de baixa pressão como lâmpadas germicidas, também podem ser usadas.

O dispositivo de proteção 44 pode ser de qualquer formato e material adequado para inibir a radiação da fonte 42 do contato de pessoas ou equipamentos muito próximos.
30 Os dispositivos de proteção 44 são bem conhecidos na técnica de radiação.

O elemento de gerenciamento 46, se presente, pode ser de qualquer material e formato adequado para isolar ou proteger a queda ou o fluxo da composição precursora 50 após a fonte de radiação 42. Na maioria dos processos, o elemento de gerenciamento 46 é transparente ou pelo menos parcialmente transparente para a radiação da fonte 42. Um exemplo do elemento 46 consiste em um tubo de quartzo através do qual passa um fluxo da composição precursora 50.

Durante a produção da fibra 10, a composição precursora 50 é fornecida (por

exemplo, vertida) ao reservatório 32, por exemplo através de um topo aberto. É aplicada pressão à composição precursora 50, mediante o uso da fonte de pressão 35, sendo a composição precursora 50 expelida através da saída 34. A pressão dentro do reservatório 32 é maior que a pressão atmosférica, de modo a forçar a composição precursora 50 para 5 fora do reservatório 32, através da saída 34. Geralmente, a pressão é pelo menos 34 kPa (5 psi), pelo menos 69 kPa (10 psi), pelo menos 138 kPa (20 psi) ou pelo menos 207 kPa (30 psi) acima da pressão atmosférica.

A composição precursora 50 de preferência permanece sob a forma de um fluxo por alguma distância, conforme cai (por exemplo, em queda livre) através do sistema de 10 polimerização 40. Essa distância é determinada, por exemplo, pela composição precursora e pela viscosidade do fluxo. A composição 50 passa através (por exemplo, cai através) do sistema de polimerização 40, sendo geralmente afetada somente pelas forças naturais como gravidade ou outras forças opcionais, como correntes de ar, correntes térmicas convectivas, tensão superficial ou similares. Tipicamente, a composição em queda 50 apresenta algum 15 movimento de lado a lado conforme cai através do elemento de manejo 46.

O fluxo da composição precursora (50) é, frequentemente, circundado por uma fase gasosa. O gás geralmente circunda a composição precursora, a fibra em formação, a fibra formada ou uma combinação das mesmas na zona de polimerização. Por exemplo, um gás 20 frequentemente circunda múltiplos lados da fibra polimérica, enquanto a mesma é formada. Mais especificamente, um gás tipicamente circunda o eixo maior (isto é, o comprimento) da fibra polimérica, enquanto a mesma é formada. A fase gasosa pode estar a uma pressão maior que a pressão atmosférica, igual à pressão atmosférica, ou menor que a pressão atmosférica. Em algumas modalidades, a fase gasosa pode ser ar ambiente. Em outras 25 modalidades, as correntes de gás ou outros recursos atmosféricos podem ser usados para estabilizar o fluxo da composição precursora 50 através do sistema de polimerização 40. Por exemplo, pode-se usar uma atmosfera inerte. As atmosferas inertes adequadas podem incluir, por exemplo, argônio, hélio, nitrogênio ou uma mistura dos mesmos.

As fibras poliméricas expandidas 10 são obtidas a partir do sistema de polimerização 40. A duração do tempo dentro do sistema de polimerização é pelo menos maior que a 30 quantidade mínima de tempo necessária para se obter uma fibra polimérica. A duração da composição precursora 50 dentro do sistema de polimerização 40 ou o tempo de exposição da composição precursora 50 à radiação é geralmente não mais que 10 segundos, não mais que 5 segundos, não mais que 3 segundos, não mais que 2,5 segundos, não mais que 2 segundos, não mais que 1 segundo ou não mais que 0,5 segundo.

Um segundo processo adequado para produção de fibras poliméricas é esquematicamente ilustrado na FIGURA 3. Na maioria das formas básicas, o processo 120 inclui um sistema de alimentação 130 e um sistema de polimerização 140. A composição

precursora 50, conforme descrito acima, é fornecida ao sistema de alimentação 130, que passa através deste para o sistema de polimerização 140. A partir do sistema de polimerização 140, é obtida uma fibra polimérica expandida homogênea. Cada sistema de alimentação 130 e sistema de polimerização 140 do processo 120 inclui vários elementos.

O sistema de alimentação 130 pode ser similar ao sistema 30 acima descrito, com um reservatório 132 que tem pelo menos uma saída 134. O sistema de polimerização 140 pode ser similar ao sistema 40 acima descrito, com uma fonte de radiação 142, um dispositivo de proteção 144 e um elemento de manejo 146 para isolar ou proteger a composição 50 ao longo do sistema de polimerização 140. O processo 120 inclui, também, uma fonte de vácuo 150, para aplicação de um vácuo ao sistema de polimerização 140. Um exemplo de uma fonte de vácuo 150 adequada consiste em um aspirador de água ou uma bomba de vácuo, e os níveis adequados de vácuo incluem menos que 67 kPa (500 torr), menos que 13 kPa (100 torr) e, em algumas modalidades, menos que 7 kPa (50 torr).

Durante a produção da fibra 10, a composição precursora 50 é fornecida a partir do reservatório 132 através da saída 134. A composição 50 é expelida sob a forma de um fluxo a partir da saída 134, caindo através do sistema de polimerização 140 com o auxílio do vácuo fornecido pela fonte de vácuo 150. Abaixo do sistema de polimerização 140, é obtida a fibra polimérica 10. Os processos acima descritos ilustram a composição precursora 50 caindo verticalmente de um reservatório e através de um sistema de polimerização. Uma configuração alternativa do processo pode ter a composição precursora 50 sendo expelida, por exemplo, horizontalmente (ou em qualquer ângulo) a partir de um reservatório, de modo que a trajetória da composição precursora 50 antes, e/ou através, do sistema de polimerização inclua um vetor horizontal. Por exemplo, a fibra 10 poderia ser formada por meio de uma operação de sopro.

As fibras poliméricas não são suportadas. Ou seja, as fibras poliméricas são formadas sem o uso de um suporte interno ou externo. O material polimérico presente na fibra se estende de um lado a outro do diâmetro total da fibra. As fibras poliméricas não são um revestimento para artigos pré-formados, como outras fibras, cordões, filamentos, fios, redes ou similares. Além disso, as fibras poliméricas não são formadas a partir de outro artigo pré-formado. Ou seja, as fibras poliméricas não são cortadas, fendidas ou formadas a partir de uma lâmina, um filme ou uma espuma.

O diâmetro da fibra polimérica expandida depende do processo usado para produzi-la, bem como da composição precursora específica. Quando um fluxo de uma solução é passado através de um orifício, como nos processos 20 e 120 acima descritos, o diâmetro da fibra polimérica expandida obtida está relacionado ao diâmetro do orifício. O formato do orifício pode afetar o formato em seção transversal da fibra. Por exemplo, um orifício não-circular pode produzir uma fibra não-circular. A fibra polimérica expandida tem, frequentemente, um

diâmetro de até 5.000 micrômetros, até 4.000 micrômetros, até 3.000 micrômetros, até 2.000 micrômetros ou até 10.000 micrômetros. O diâmetro da fibra é, frequentemente, de pelo menos 1 micrômetro, pelo menos 5 micrômetros, pelo menos 10 micrômetros, pelo menos 20 micrômetros, pelo menos 25 micrômetros, pelo menos 30 micrômetros, pelo menos 40 micrômetros, pelo menos 50 micrômetros ou pelo menos 100 micrômetros. Em algumas modalidades, pode ser desejável formar fibras mais delgadas (por exemplo, fibras com um diâmetro de cerca de 250 micrômetros ou menos) sob uma atmosfera inerte.

As fibras poliméricas podem ter qualquer comprimento. Em muitas modalidades, o comprimento situa-se na faixa de 0,1 centímetro a 100 metros. Por exemplo, o comprimento pode ser de pelo menos 0,1 centímetro, pelo menos 0,2 centímetro, pelo menos 0,5 centímetro, pelo menos 1 centímetro, pelo menos 2 centímetros, pelo menos 5 centímetros, pelo menos 10 centímetros, pelo menos 20 centímetros, pelo menos 50 centímetros ou pelo menos 100 centímetros. O comprimento de alguns exemplos de fibras poliméricas podem ser de até 100 metros, até 50 metros, até 10 metros, até 2 metros, até 1 metro, até 0,5 metro (50 centímetros), até 0,2 metro (20 centímetros) ou até 0,1 metro (10 centímetros).

As fibras poliméricas são formadas submetendo-se à radiação fluxos da composição precursora, resultando na polimerização de radical livre do material polimerizável. Como a composição precursora inclui solvente polar, em adição ao material polimerizável, as fibras poliméricas são expandidas pelo solvente polar. A fibra polimérica pode ser descrita como uma fibra expandida, uma fibra de hidrogel, uma fibra polimérica expandida com solvente, ou uma fibra polimérica expandida. Todos estes termos podem ser usados de maneira intercambiável na presente invenção.

O material polimérico presente na fibra polimérica expandida é reticulado, mas pode conter grupos polimerizáveis ou reativos não-reagidos. Os grupos polimerizáveis não-reagidos tipicamente incluem grupos etilnicamente insaturados capazes de causar reações de radical livre adicionais. Outros tipos de grupos polimerizáveis como grupos hidroxila ou grupos amino podem estar presentes a fim de que sejam capazes de executar reações de condensação ou reações de substituição nucleofílicas.

As fibras poliméricas expandidas geralmente incluem de 15% a 95%, em peso, de material polimérico, com base no peso da fibra polimérica expandida. Se menos de 15%, em peso, da fibra polimérica expandida for material polimérico, pode não haver suficiente material polimérico presente para formar uma fibra de formato adequado. Se mais de 95%, em peso, da fibra polimérica expandida for material polimérico, a capacidade de uma fibra polimérica seca para sorver um sorbato pode ser indesejavelmente baixa.

Em alguns exemplos de fibras poliméricas expandidas, pelo menos 15%, pelo menos 20%, pelo menos 25%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, ou pelo menos 50%, em peso, das fibras poliméricas expandidas consistem em material polimérico. Até 95%, até 90%, até 85%,

até 80%, até 75%, ou até 70%, em peso, das fibras poliméricas expandidas consistem em material polimérico. Por exemplo, as fibras poliméricas expandidas podem conter de 15 a 90%, de 15 a 85%, de 20 a 80%, de 30 a 80%, ou de 40 a 80%, em peso, de material polimérico.

A quantidade de solvente polar dentro das fibras poliméricas expandidas situa-se, frequentemente, na faixa de 5% a 85%, em peso, da fibra polimérica expandida. Se a quantidade de solvente polar for maior que 85%, em peso, pode não haver suficiente material polimérico presente para formar uma fibra de formato adequado. Se a quantidade do solvente polar não corresponder a pelo menos 5%, em peso, da fibra polimérica expandida, a capacidade da fibra polimérica seca para sorver quantidades adicionais de líquidos pode ser indesejavelmente baixa. Qualquer solvente polar incluído na fibra polimérica expandida geralmente não está ligado de modo covalente à matriz. Em alguns exemplos de fibras poliméricas expandidas, pelo menos 5%, pelo menos 10%, pelo menos 15%, pelo menos 20%, pelo menos 25%, pelo menos 30%, ou pelo menos 40%, em peso, das fibras poliméricas expandidas são solventes polares. Até 85%, até 80%, até 70%, até 60%, ou até 50%, em peso, das fibras poliméricas expandidas são solventes polares.

Em algumas modalidades, as fibras poliméricas expandidas podem, também, conter um agente ativo. Esses agentes ativos podem estar presentes na composição precursora usada para preparar a fibra polimérica expandida. Alternativamente, as fibras poliméricas expandidas podem ser secas e expandidas uma segunda vez com um sorbato. Ou seja, a fibra polimérica seca pode sorver o sorbato para formar uma segunda fibra polimérica expandida. O sorbato inclui frequentemente um agente ativo. O agente ativo pode ser agente ativo biologicamente, um agente ativo não-biologicamente ou uma mistura desses materiais. Os agentes ativos adequados são descritos acima.

Quando incluídos na composição precursora, os agentes ativos são de preferência estáveis e/ou resistentes à radiação usada para polimerizar o material. Alguns agentes ativos, no entanto, podem consistir em um monômero com um grupo etilénicamente insaturado. Os agentes ativos que não são estáveis ou resistentes à radiação podem apresentar melhores resultados se forem adicionados após a formação da fibra polimérica (isto é, a fibra polimérica pode ser seca e, então, exposta a um sorbato que inclui o agente ativo). Ao contrário dos agentes ativos que frequentemente podem ser adicionados tanto à composição precursora como após a formação da fibra polimérica, os agentes de processamento são, tipicamente, incluídos somente na composição precursora.

A quantidade de agente ativo pode estar na faixa de 0 a 30%, em peso, com base no peso da fibra polimérica expandida. Em alguns exemplos fibras poliméricas expandidas, a quantidade do agente ativo é no máximo 20%, no máximo 15%, no máximo 10%, no máximo 5%, no máximo 3%, no máximo 2%, ou no máximo 1%, em peso, da fibra polimérica expandida.

Alguns exemplos de fibras poliméricas expandidas contém de 15 a 95%, em peso,

de material polimérico, de 5 a 85%, em peso, de solvente polar, e de 0 a 30%, em peso, de agente ativo, com base em um peso total das fibras poliméricas expandidas.

As fibras poliméricas expandidas, como aquelas que não têm qualquer agente ativo, são geralmente homogêneas, e não contêm poros ou canais internos discerníveis. A matriz 5 polimérica, que inclui o solvente polar e o material polimérico, está geralmente presente sob a forma de uma fase única na fibra polimérica expandida, sem qualquer limite discernível entre o solvente e o material polimérico. Se um agente ativo estiver presente, porém, o mesmo pode ou não estar distribuído de maneira homogênea por toda a fibra polimérica. Adicionalmente, o agente ativo pode estar presente em uma fase separada das matrizes poliméricas.

10 Geralmente, as fibras poliméricas (particularmente aquelas sem um agente ativo) não apresentam qualquer porosidades ou espaços vazios discerníveis quando observadas sob um microscópio, como um microscópio eletrônico de varredura ambiental com ampliação de até 50 vezes. Frequentemente, as fibras poliméricas não têm quaisquer porosidades ou espaços 15 vazios discerníveis quando vistos sob um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo com uma ampliação de até 100 vezes, até 500 vezes, até 1.000 vezes, até 2.000 vezes, até 5.000 vezes, até 10.000 vezes, até 20.000 vezes ou até 50.000 vezes.

20 As fibras poliméricas expandidas que são preparadas sem o uso de componentes opacos capazes de dispersar a luz podem ser límpidas ou transparentes, com pouca ou nenhuma opacidade ou enevoamento. Em algumas modalidades, são preferenciais as fibras poliméricas expandidas que são límpidas. Em outras modalidades, a limpidez não é necessária, e podem ser adicionados vários componentes que podem afetar a aparência das fibras poliméricas.

O termo “transparente”, para uso com referência às fibras poliméricas, significa que 25 as fibras não dispersam a luz visível em uma quantidade que possa ser visualmente detectada. Em algumas modalidades, pode ocorrer o entranhamento de na fibras poliméricas, o que pode criar opacidade nos limites de fase, porém isto não consiste em uma separação de fases do material polimérico no solvente polar. As composições são consideradas transparentes se pelo menos 85% de luz com um comprimento de onda de 550 nanômetros for transmitido através de um filme da composição precursora curada com uma espessura de 30 1 mm. Estes filmes podem ser moldados sobre o vidro ou substratos não-interferentes. Em algumas modalidades, pelo menos 88%, pelo menos 90%, pelo menos 95% de luz com um comprimento de onda de 550 nanômetros for transmitido através deste filme.

A neblina ou a opacidade pode ser caracterizada usando um medidor de neblina, como um medidor de neblina BYK-Gardner Hazegard Plus, que tem uma fonte de luz de 35 faixa larga. A transmitância através deste mesmo filme preparado a partir da composição precursora é pelo menos 85%, pelo menos 88%, pelo menos 90% ou pelo menos 95% com neblina sendo menor que 10%, menor que 8%, menor que 5% ou menor que 3%. A

nebulosidade, em muitas modalidades, é indicativa da separação de fases.

As fibras podem ser rígidas ou elastoméricas, e podem ou não ser facilmente esmagadas (por exemplo, friáveis). Um teor mais alto de material polimérico tende a aumentar o módulo e a resistência ao esmagamento da fibra polimérica expandida. Uma quantidade maior de reticulação, obtida mediante o uso de uma composição precursora com funcionalidade média mais alta também tende a aumentar o módulo e a resistência ao esmagamento das fibras poliméricas. A funcionalidade média refere-se ao número médio de grupos polimerizáveis (grupos etilicamente insaturados) por molécula de monômero.

As fibras poliméricas podem ter uma ampla variedade de tamanhos. O diâmetro da fibra depende do método exato usado para gerar o fluxo de líquido da composição precursora antes da cura por radiação, e pode situar-se na faixa de menos que um micrômetro a vários milhares de micrômetros. São particularmente adequados os diâmetros de fibras na faixa de 1 micrômetro a cerca de 5.000 micrômetros. O comprimento das fibras está, frequentemente, na faixa de 1 milímetro a 100 metros.

Em algumas modalidades das fibras poliméricas, e nos métodos para produção das fibras poliméricas, pelo menos uma porção do solvente polar pode ser removida da primeira fibra polimérica expandida para formar uma fibra seca. Os termos "fibra seca" e "fibra polimérica seca" são usados de maneira intercambiável na presente invenção. A fibra seca pode, então, ser colocada em contato com um sorbato durante tempo suficiente para que a mesma sorva pelo menos uma porção do sorbato. Ou seja, uma primeira fibra polimérica expandida pode ser seca para formar uma fibra polimérica seca que pode, então, ser colocada em contato com um sorbato para formar uma segunda fibra polimérica expandida. O sorbato pode conter pelo menos um agente ativo. Em adição ao agente ativo, o sorbato pode incluir um fluido como um líquido ou um fluido supercrítico. Alguns sorbatos exemplificadores incluem um agente ativo mais um solvente polar.

Para uso na presente invenção, o termo "sorver" refere-se a adsorver, absorver ou a uma combinação dos mesmos. Da mesma forma, o termo "sorção" refere-se à adsorção, absorção ou uma combinação das mesmas. A sorção pode ser um processo químico (isto é, ocorrência de uma reação química), um processo físico (isto é, sem a ocorrência de reação química) ou ambos. O termo "sorbato" refere-se a uma composição que pode ser sorvida por fibras poliméricas, como fibras poliméricas secas.

Mais especificamente, é apresentado um método para fabricação de uma fibra polimérica que inclui um agente ativo. O método inclui a formação de uma composição precursora que contém (a) um solvente polar e (b) um material polimerizável que é miscível com o solvente polar. O material polimerizável é capaz de polimerização de radical livre e tem um número médio de grupos etilicamente insaturados por molécula de monômero maior que 1,0. O método inclui, ainda, formar um fluxo da composição precursora. O eixo

maior (lados) do fluxo é, frequentemente, circundado por uma fase gasosa. O fluxo é exposto à radiação durante tempo suficiente para polimerizar pelo menos parcialmente o material polimerizável, e para formar uma primeira fibra polimérica expandida. O método inclui, ainda, a remoção de pelo menos uma porção do solvente polar da primeira fibra 5 polimérica expandida para formar uma fibra seca. A fibra seca é, então, colocada em contato com um sorbato durante tempo suficiente para que a fibra seca sorva pelo menos uma porção do sorbato, para formar uma segunda fibra polimérica expandida. O sorbato contém, tipicamente, um agente ativo. O agente ativo pode ser agente ativo biologicamente, um agente ativo não-biologicamente ou uma mistura desses materiais.

10 Esse método frequentemente inclui a formação de uma composição precursora contendo (a) de 5% a 85%, em peso, de solvente polar, com base em um peso total da composição precursora, e (b) de 15% a 95%, em peso, de material polimerizável, com base no peso total da composição precursora. O material polimerizável é miscível com o solvente polar. O material polimerizável é capaz de polimerização de radical livre e tem um número 15 médio de grupos etilnicamente insaturados por molécula de monômero maior que 1,0. O material polimerizável inclui um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) com pelo menos 2 grupos de (met)acriloil e com pelo menos 5 unidades de óxido de alquíleno. O método inclui, ainda, formar um fluxo da composição precursora. O eixo maior (lados) do fluxo é, frequentemente, circundado por uma fase gasosa. O fluxo é exposto à radiação durante tempo suficiente para 20 polimerizar pelo menos parcialmente o material polimerizável, e para formar uma primeira fibra polimérica expandida. O método inclui, ainda, a remoção de pelo menos uma porção do solvente polar da primeira fibra expandida para formar uma fibra seca. A fibra seca é, então, colocada em contato com um sorbato durante tempo suficiente para que a fibra seca sorva pelo menos uma porção do sorbato, para formar uma segunda fibra polimérica expandida. O 25 sorbato contém, tipicamente, um agente ativo. O agente ativo pode ser agente ativo biologicamente, um agente ativo não-biologicamente ou uma mistura desses materiais.

A quantidade de solvente polar removido da primeira fibra polimérica expandida para formar uma fibra seca pode ser qualquer quantidade desejada. Frequentemente, pelo 30 menos 10%, em peso, do solvente polar são removidos da primeira fibra polimérica expandida, para formar uma fibra seca. Por exemplo, pelo menos 20%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90%, ou pelo menos 95%, em peso, do solvente polar podem ser removidos para formar a fibra seca. A fibra seca frequentemente contém pelo menos uma pequena quantidade de solvente polar restante no material polimérico.

35 Adicionalmente, se a fibra seca será colocada em contato com um sorbato para sorver um agente ativo para dentro ou para a superfície das fibras poliméricas, a quantidade de solvente polar presente na fibra seca é, geralmente, de não mais que 25%,

em peso, com base no peso da fibra polimérica seca. A quantidade de solvente polar presente na fibra seca pode ser menor que 20%, menor que 15%, menor que 10%, menor que 5%, menor que 2%, ou menor que 1%, em peso, do peso da fibra polimérica seca. De modo geral, quanto mais solvente for removido da primeira fibra expandida, maior será a

5 quantidade de sorbato que poderá ser sorvido pela fibra seca.

A primeira fibra polimérica expandida se encolhe quando o solvente polar é removido, e pode ter a aparência de fibras achatadas ou desinfladas com um formato cilíndrico, embora algumas fibras poliméricas secas possam ter uma seção transversal oval ou elíptica. O formato em seção transversal da fibra polimérica seca dependerá do formato

10 em seção transversal da primeira fibra polimérica expandida. A quantidade de encolhimento depende do volume de solvente polar inicialmente presente na primeira fibra polimérica expandida, e do grau em que este é removido por secagem.

A fibra polimérica seca (particularmente na ausência de um agente ativo) geralmente permanece homogênea, e não contém poros ou canais internos macroscópicos (isto é,

15 maiores que 100 nm). De modo geral, as fibras poliméricas não têm qualquer porosidade ou espaços vazios discerníveis, quando observadas sob um microscópio. Por exemplo, não há

poros discerníveis quando as fibras poliméricas são observadas usando-se microscopia eletrônica de varredura ambiental com ampliação de até 50 vezes, conforme mostrado na

FIGURA 5 para dois exemplos de fibras poliméricas secas. Algumas fibras poliméricas não

20 têm quaisquer poros discerníveis quando as fibras poliméricas são observadas usando-se microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com uma ampliação de até 100 vezes, até 200 vezes, até 500 vezes, até 1.000 vezes, até 2.000 vezes, até 5.000 vezes, até 10.000 vezes, até 20.000 vezes ou até 50.000 vezes. A fibra seca pode ter um alto módulo,

uma alta resistência ao esmagamento, ou uma combinação dos mesmos. Essas propriedades

25 podem ser similares a, ou maiores que, aquelas da fibra polimérica expandida.

Uma fibra polimérica expandida pode ser seca (isto é, a fibra expandida pode ter removida pelo menos uma porção do solvente polar) por meio de qualquer dentre vários métodos, inclusive aquecimento em um forno convencional, como um forno de convecção,

aquecimento em um forno de microondas, secagem a ar, secagem por congeloamento ou

30 secagem a vácuo. O método ótimo para secagem de uma determinada composição de fibra depende da identidade e da quantidade do solvente polar presente na fibra polimérica expandida, bem como da estabilidade ao calor dos componentes presentes na fibra, como agentes bioativos. Quando a água está presente, os métodos de secagem preferenciais

incluem fornos convencionais como fornos de convecção, fornos de microondas, fornos a

35 vácuo e a secagem por congeloamento. Para a água, as temperaturas adequadas para a secagem em pressão atmosférica estão frequentemente próximas ou excedendo os 100°C. Em alguns casos, pode ser desejável aquecer a fibra seca a temperaturas mais

altas. Isso pode otimizar a resistência da fibra por meio de condensação ou de outras reações químicas. Por exemplo, as fibras podem ser aquecidas a uma temperatura maior que 140°C, maior que 160°C, ou mesmo maior que 180°C. As fibras poliméricas não se coalescem quando secas para formar, por exemplo, um filme ou uma lâmina. Em vez disso, as fibras secas tendem a permanecer como partículas separadas.

A fibra seca pode ser prontamente expandida outra vez, por exemplo mediante impregnação com um sorbato, retornando a seu estado expandido que pode aproximar-se do tamanho original. Tipicamente, o volume de sorbato que pode ser sorvido pela fibra seca para formar uma segunda fibra polimérica expandida é quase igual ao volume de solvente polar e de outros componentes não-polimerizados removidos da primeira fibra polimérica expandida durante o processo de secagem. Nos casos em que o solvente polar presente na composição precursora e na primeira fibra expandida resultante é diferente do solvente presente no sorbato usado para expandir a fibra uma segunda vez (por exemplo, expandir uma fibra seca), a fibra polimérica seca pode expandir-se muito pouco, ou pode expandir-se para além de suas dimensões originais de quando foi polimerizada.

As fibras secas podem ser carregadas com um agente ativo, especialmente aqueles que são sensíveis ao calor ou à radiação encontrada durante a formação da fibra polimérica expandida, como medicamentos, fármacos, inseticidas, herbicidas, corantes, fragrâncias ou misturas dos mesmos. Para se obter uma fibra com um agente ativo, a fibra seca é colocada em contato com um sorbato que contém o agente ativo. Se o agente ativo não for um líquido, o sorbato tipicamente contém, também, um fluido como um solvente polar ou um fluido supercrítico (por exemplo, dióxido de carbono). O sorbato pode ser uma solução, suspensão ou dispersão. Em muitas modalidades, o sorbato é uma solução. A fibra seca tipicamente sorve pelo menos uma porção do sorbato. A exposição da fibra seca ao sorbato resulta na impregnação da fibra polimérica com um agente ativo.

O sorbato muitas vezes inclui o agente ativo e um líquido como um solvente polar. A sorção do líquido frequentemente faz com que a fibra polimérica se expanda. O líquido tipicamente facilita o transporte do agente ativo para dentro da fibra. O líquido irá, frequentemente, transportar o agente ativo através da fibra, para formar uma fibra homogênea. Em algumas modalidades, porém, o agente ativo pode permanecer sobre a superfície da fibra, ou pode haver um gradiente do agente ativo por toda a fibra polimérica, com uma concentração mais alta sobre a superfície. Por exemplo, o tamanho do agente ativo (por exemplo, o tamanho molecular) bem como a composição do solvente polar podem afetar a migração (por exemplo, a difusão) do agente ativo para dentro da fibra seca.

As fibras poliméricas secas podem, frequentemente, sorver uma quantidade de sorbato que é igual a pelo menos 10%, pelo menos 20%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 80%, pelo menos 100%, pelo menos 120%, pelo menos 140%,

pelo menos 160%, pelo menos 180%, ou pelo menos 200%, em peso, com base no peso das fibras poliméricas secas. O aumento de peso é, tipicamente, menor que 300%, menor que 275%, ou menor que 250%, em peso, com base no peso das fibras poliméricas secas.

A fibra polimérica pode ser um veículo para um agente ativo, o qual pode estar presente em pelo menos uma porção do interior da fibra, ou sobre pelo menos uma porção da superfície da fibra. O agente ativo pode ser incluído na composição precursora usada para formar a fibra polimérica. Alternativamente, o agente ativo pode ser sorvido por uma fibra polimérica que foi pelo menos parcialmente seca. As fibras poliméricas podem proporcionar um transporte controlado por difusão, tanto para dentro como para fora do volume. Ou seja, em muitas modalidades, o agente ativo pode difundir-se para dentro da fibra polimérica, difundir-se para fora da fibra polimérica, ou ambos. A velocidade de difusão precisa ser controlável, por exemplo mediante a variação do material polimérico e da densidade de reticulação, mediante a variação do solvente polar, mediante a variação da solubilidade do agente ativo no solvente polar, mediante a variação do peso molecular do agente ativo, ou uma combinação dos mesmos. A difusão pode ocorrer por um período de várias horas, vários dias, várias semanas ou vários meses.

Em algumas aplicações, pode ser desejável que a fibra polimérica contendo o agente ativo esteja em um estado seco. Após a adição do agente ativo mediante exposição da fibra seca ao sorbato para formar uma segunda fibra polimérica expandida contendo o agente ativo, a segunda fibra polimérica expandida pode ser novamente seca. Quando essa segunda fibra polimérica seca é exposta à umidade, o agente ativo pode se difundir a partir da fibra polimérica. O agente ativo pode permanecer dormente na segunda fibra polimérica seca, até ser exposto à umidade. Ou seja, o agente ativo pode ser armazenado no interior da segunda fibra polimérica seca, até que a dita fibra seja exposta à umidade. Isto pode evitar o desperdício ou perda do agente ativo quando não for necessário e pode otimizar a estabilidade de muito agentes ativos sensíveis à umidade que podem se degradar através da hidrólise, oxidação ou outros mecanismos. As possíveis aplicações que aproveitariam a absorção ou liberação do agente ativo controlada por difusão incluem, por exemplo, aplicação de medicamentos, manejo de ferimentos, proteção bactericida e fungicida com liberação sustentada, agentes para desodorização de ambientes, inseticidas de liberação gradual e atrativos de liberação gradual para animais superiores, como peixes ou mamíferos.

Como as coberturas para ferimentos, as fibras poliméricas podem ser carregadas com vários agentes ativos que oferecem uma função terapêutica. As coberturas para ferimentos que contêm estes agentes ativos podem reduzir ou eliminar a infecção do ferimento. Além disso, essas coberturas para ferimentos podem apressar a taxa de cura de ferimentos quando agentes terapêuticos ativos, como medicamentos anti-inflamatórios, fatores de crescimento, alfa hidróxi ácidos, inibidores de enzimas como inibidores de metaloproteinase de matriz (MMP), ativadores

de enzima, vasodilatadores, agentes quimiotácticos, agentes hemostáticos (por exemplo, trombina), agentes microbicidas, anti-histaminas, antitoxinas, anestésicos, analgésicos, vitaminas, nutrientes ou combinações dos mesmos forem adicionados às fibras poliméricas. Quando usadas em coberturas para ferimentos, as fibras poliméricas são, tipicamente, secas

5 antes do uso em ferimentos com alta produção de exudatos, mas podem ser usadas sob forma expandida para adicionar umidade a ferimentos secos.

Em algumas modalidades, as fibras poliméricas expandidas podem ser usadas para liberar agentes microbicidas, tanto sobre tecidos de mamíferos como sobre outros ambientes externos às fibras poliméricas. Alguns agentes microbicidas exemplificadores que podem ser

10 adicionados às fibras poliméricas incluem iodo e suas várias formas complexadas. Os compostos que formam complexos com iodo ou triiodeto são chamados de iodóforos. Alguns iodóforos são complexos de iodo elementar ou triiodeto com determinados veículos. As fibras poliméricas expandidas e as fibras poliméricas secas são iodóforos. Estes iodóforos funcionam não só aumentando a solubilidade do iodo, como reduzindo o teor de iodo molecular livre na

15 solução, e fornecendo um tipo de reservatório de liberação sustentada de iodo.

O iodo ou os complexos do mesmo podem ser fornecidos às fibras poliméricas sob diversas formas. Por exemplo, pode ser preparada uma solução de iodo e de um sal de iodo que seja sorvida pela fibra polimérica seca. Alternativamente, o iodo ou complexos do mesmo podem ser fornecidos às fibras poliméricas usando-se outros iodóforos. Esses outros iodóforos

20 podem ser formados, por exemplo, usando-se carreadores poliméricos que contêm iodo ou complexos de iodo. Os carreadores adequados incluem, por exemplo, polivinil pirrolidona (PVP); copolímeros de N-vinila lactamas com outros monômeros insaturados como, mas não se limitando a, acrilatos e acrilamidas; vários poliéter glicóis (PEGs) incluindo tensoativos contendo poliéter como nonilfenoletoxilatos e similares; álcoois polivinil; ácidos policarboxílicos como ácido

25 poliacrílico; poliacrilamidas; e polissacarídeos como dextrose. Outros iodóforos adequados incluem os complexos de tensoativo de óxido de amina-triiodide protonado descritos na patente US n° 4.597.975 (Woodward et al.). Em algumas aplicações, o iodóforo é povidona-iodo. Isto pode ser obtido comercialmente como povidona-iodo USP, que é um complexo de K30 polivinil pirrolidona e iodeto em que o iodo disponível está presente em cerca de 9% a cerca de 12%, em

30 peso. Quando as fibras poliméricas são expostas a um desses outros iodóforos o iodo, ou o complexo do mesmo, tende a particionar-se entre as fibras poliméricas e o veículo polimérico usado para transportar o iodo ou o complexo do mesmo.

Em algumas modalidades, várias combinações de agentes antimicrobianos podem ser usadas na composição precursora ou no sorbato. Quaisquer outros agentes

35 antimicrobianos conhecidos que sejam compatíveis com as composições precursoras ou com os hidrogéis resultantes podem ser usados. Isto incluem, mas não se limitam a, sais de clorexidina como gluconato clorexidina (CHG), paraclorometaxilenol (PCM), triclosan,

hexaclorofeno, monoésteres de ácido graxo e monoéteres de glicerina e de propileno glicol como monolaurato de glicerol, monocaprilato de glicerol, monocaprato de glicerol, monolaurato de propileno glicol, monocaprilato de propileno glicol, monocaprato de propileno glicol, fenóis, tensoativos e polímeros que incluem um hidrófobo (C12-C22) e um grupo de amônio quaternário ou um grupo de amina terciário protonado, compostos quaternários contendo amina como silanos quaternários e aminas poliquaternárias como polihexametileno biguanida, compostos contendo prata como prata, sais de prata como cloreto de prata, óxido de prata e sulfadiazina de prata, metil-parabeno, etil-parabeno, propil-parabeno, butil-parabeno, octenidina, 2-bromo-2-nitropropano-1,3 diol ou misturas dos mesmos. Outros agentes antimicrobianos são descritos, por exemplo, nas publicações de pedido de patente US n° 2006/0052452 (Scholz), 2006/0051385 (Scholz) e 2006/0051384 (Scholz).

Adicionalmente, as fibras poliméricas podem ser usadas para concentrar vários materiais, como contaminantes ou toxinas. Por exemplo, as fibras poliméricas podem ser usadas para remover contaminantes de sistemas de água ou ecossistemas. Através da incorporação de várias funcionalidades no material polimérico como agentes quelantes, pode ser possível remover metais pesados, contaminantes radioativos e similares.

As fibras frequentemente contêm grupos etilicamente insaturados não-reagidos. Estes grupos etilicamente insaturados podem ser reagidos com outros monômeros, como monômeros em uma composição de revestimento. As fibras podem ser polimerizadas no revestimento final. Além disso, algumas fibras poliméricas têm outros grupos funcionais que podem ser submetidos a reações posteriores. Por exemplo, alguns dos poli(óxido de alquíleno (met)acrilatos) incluídos na composição precursora têm grupos hidróxi que podem ser submetidos a várias reações de substituição ou reações de condensação nucleofílicas.

Exemplos de aplicações cosméticas e para cuidados pessoais, para as quais podem ser usadas as composições de fibra, incluem, mas não se limitam a, produtos para cuidado de ferimentos, como coberturas absorventes para ferimentos e pensos destinados a absorver o excesso de exsudatos, curativos para primeiros socorros, compressas quentes/frias, produtos para bebês, como xampus, loções, pós e cremes para bebês, preparações para banho, como óleos, tabletes e sais para banho, banhos de espuma, fragrâncias para banho e cápsulas para banho; preparações de maquiagem para os olhos, como lápis para sobrancelhas, delineadores, sombras para os olhos, loções para os olhos, removedores de maquiagem para os olhos e máscaras para os cílios; preparações de fragrância, como colônias e águas de colônia, pós e sachês, preparações não-colorantes para cabelos, como condicionadores, fixadores, alisantes, onduladores permanentes, produtos para enxágue, xampus, tônicos, pomadas e outros auxiliares de penteado; cosméticos coloridos; preparações para tingimento dos cabelos, como tinturas, tonalizadores, xampus, aspersões para tingimento, clareadores e descolorantes capilares;

- preparações para maquiagem, como pós faciais, bases, pinturas para as pernas e o corpo, batons, bases de maquiagem, rouges e fixadores para maquiagem; preparações para manicure, como revestimentos de base e sub-revestimentos, amaciante de cutícula, cremes e loções para unhas, extensores para unhas, esmaltes e removedores de esmaltes
5 para unhas; produtos para higiene bucal, como dentifrícios e enxaguatórios bucais; produtos para higiene pessoal, como sabões e detergente para banho, desodorantes, duchas íntimas e artigos para higiene feminina; preparações para barbear ou depilar como loções pós-barba, amaciante de barba, talco em pó para homens, cremes para barbear ou depilar, sabão para barbeamento ou depilação e loções pré-barbeamento; preparações para
10 tratamento de pele, como preparações para limpeza, antissépticos para a pele, depilatórios, cremes de limpeza para face e pescoço, cremes de limpeza para corpo e mãos, pós e aspersões para os pés, hidratantes, preparações para uso noturno, máscaras de pomada e refrescantes para a pele, e preparações para bronzeamento, como cremes, géis e loções para bronzeamento, bem como preparações para bronzeamento sem sol.

15 Em algumas aplicações, a fibra polimérica contém um indicador que pode detectar a presença ou ausência de outro composto de interesse. O indicador pode ser adicionado às fibras poliméricas secas usando-se um sorbato contendo o indicador e um fluido opcional, como um solvente polar (por exemplo, água, dimetil formamida ou similares). As fibras podem ser colocadas em contato com amostras que potencialmente contêm o
20 composto a ser detectado. O indicador pode, então, mudar de cor se a amostra contiver o composto a ser detectado. Se o indicador não migrar para fora da fibra quando exposto à amostra, a fibra pode mudar de cor. Se o indicador migrar para fora da fibra quando exposto à amostra, a própria amostra pode mudar de cor.

Em um exemplo específico, as fibras poliméricas podem ser carregadas com um
25 indicador como ninidrina, que é capaz de detectar a presença de materiais contendo amino. As fibras poliméricas secas, que frequentemente são límpidas e incolores, podem ser carregadas com ninidrina para formar uma fibra polimérica que tem uma cor amarela. Um sorbato contendo a ninidrina, bem como um solvente polar, pode ser usado para adicionar o agente ativo à fibra polimérica. Ao ocorrer o contato da fibra polimérica contendo ninidrina com
30 um material contendo amino, a ninidrina se altera de amarelo para um tom vívido de púrpura. Dependendo das velocidades relativas de difusão da ninidrina e dos materiais contendo amino, a fibra pode mudar de cor de amarelo para púrpura, ou a ninidrina pode migrar para fora da fibra e alterar a cor de uma amostra contendo amino. Por exemplo, materiais pequenos contendo amino podem difundir-se para dentro da fibra polimérica contendo
35 ninidrina e alterar a cor das fibras de amarelo para púrpura. Entretanto, proteínas relativamente grandes não podem difundir-se para dentro das fibras poliméricas tão facilmente quanto a ninidrina pode migrar para fora das fibras. A cor da amostra contendo a proteína

pode alterar-se para púrpura, enquanto as fibras podem não sofrer alteração para púrpura. Em alguns outros exemplos que contêm uma mistura de materiais contendo amino, tanto as fibras poliméricas como a amostra contendo amino podem sofrer alteração para uma cor púrpura.

As fibras poliméricas carregadas com corantes podem ser usadas como indicadores de saturação. As fibras poliméricas contendo corante podem ser secas. Quando as fibras secas são colocadas em contato com água, o corante pode difundir-se para fora da fibra polimérica e alterar a cor da água. Alternativamente, podem ser incorporados corantes que são incolores na ausência de água, mas que se tornam coloridos quando a água é sorvida para dentro da fibra. Por exemplo determinados indicadores de pH, como fenolftaleína, são incolores quando secos, mas se tornam coloridos quando molhados.

As menções anteriores descrevem a invenção em termos de modalidades previstas pelos inventores, para as quais havia a disponibilidade de uma descrição capacitadora, não obstante que modificações irrelevantes da invenção, embora que ainda não previstas no presente, possam contudo representar seus equivalentes.

Exemplos

A invenção é ilustrada de maneira adicional nos seguintes exemplos ilustrativos, onde todas as partes e porcentagens estão em peso, exceto onde indicado em contrário.

Método de teste da zona de inibição

Foram realizados testes mediante a preparação de soluções separadas de *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), gram-positivas, e de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027), gram-negativas, a uma concentração de aproximadamente 1×10^8 unidades formadoras de colônia (UFC) por mililitro (mL) em solução salina tamponada com fosfato (PBS), disponível junto à EMD Biosciences (Darmstadt, Alemanha), usando-se um padrão de equivalência de turbidez de 0,5 na escala McFarland. Essa suspensão foi usada para preparar uma cultura bacteriana, mediante a imersão de um aplicador de algodão estéril na solução, seguida de fricção sobre a superfície seca de uma placa de ágar tripticase de soja (TSA) em três direções diferentes. A placa de TSA foi obtida junto à Voigt Global Distribution, Inc. (Lawrence, KS, EUA). A amostra de fibra foi cortada no comprimento desejado, que foi tipicamente de $1,0 \pm 0,2$ cm. Três fibras foram colocados na placa inoculada, e pressionadas firmemente contra o ágar com forceps estéril, para garantir um contato completo com o ágar. As placas foram incubadas a $28^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ durante 24 horas. A área sob a fibra e circundando a mesma foi examinada quanto à presença de proliferação bacteriana, sendo registrado o diâmetro da zona de inibição.

Teste da Candida albicans: A *Candida albicans* (ATCC 90028) foi cultivada de um dia para o outro em um caldo de dextrose (SD) DIFCO Sabouraud disponível junto à Voigt Global Distribution, Inc. (Lawrence, KS, EUA). As células foram diluídas a uma concentração de aproximadamente 1×10^6 unidades formadoras de colônia (CFU) por milímetro (mL) na

Solução Salina Tamponada com Fosfato (PBS) da EMD Biosciences (Darmstadt, Alemanha) usando um Padrão de Turvação de Equivalência McFarland de 0,5. Um campo de fungo foi preparado imergindo-se um aplicador de algodão esterilizado na suspensão da célula e o esfregando na superfície seca de uma placa de ágar DIFCO SD em três direções diferentes.

5 A placa de ágar foi obtida a partir da Voigt Global Distribution, Inc. A fibra a ser testada foi primeiro cortada no comprimento desejado, que era tipicamente de 10 a 18 mm. Três pedaços foram colocados em uma placa inoculada, e pressionados firmemente contra o ágar com forceps estéril, para garantir um contato completo com o ágar. As placas foram

10 incubadas a $28^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. A área sob as fibras e circundando as mesmas foi examinada quanto à proliferação de fungos, sendo registrado o diâmetro da zona de inibição, na qual a proliferação de fungos foi reduzida ou completamente eliminada.

Exemplo 1

O Exemplo 1 foi produzido em um equipamento conforme ilustrado na FIGURA 2. É feita referência aos vários elementos da FIGURA 2, sendo os números de referência 15 indicados entre parênteses.

Foi preparada uma composição precursora homogênea, que continha cerca de 500 gramas de triacrilato de propano trimetilol etoxilado (TMPTA) a 40%, em peso, 20 moles (SR415, disponível junto à Sartomer, Exeter, PA, EUA), e 1%, em peso, de fotoiniciador (IRGACUR 2959, disponível junto à Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, EUA) em água desionizada. A porcentagem em peso do triacrilato tem por base o peso da composição precursora, enquanto a porcentagem em peso do fotoiniciador tem por base o peso do material polimerizável. A composição precursora foi colocada em um reservatório (32), o qual era uma panela de pressão. A panela foi pressurizada até 207 kPa (30 psi). A linha de distribuição a partir da panela incluía uma seção de 123 cm (4 pés) de tubulação de polietileno (36) de 0,635 cm (0,25 polegada), e uma seção de 91 cm (3 pés) de tubulação de aço inoxidável (38) de 0,3175 cm (0,125 polegada) (38) terminada em um encaixe (34) Swagelok™ SS-200-R-1 que tem um orifício com diâmetro interno de 800 micrômetros (0,80 mm), situado aproximadamente 5 cm (2 polegadas) acima da extremidade superior da zona de exposição a UV.

A partir do encaixe Swagelok™, a trajetória para a composição precursora consistia em um tubo de quartzo (46) com 91 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, que se estendia através de uma zona de exposição a UV definida por um escudo de luz (44) e um par de irradiadores (42) de 240 W/cm (600 W/polegada) (disponíveis junto à Fusion UV Systems, Gaithersburg, MD, EUA), cada qual equipado com uma lâmpada "H" com 25 cm de comprimento acoplada a um refletor posterior integrado, de modo que a orientação da lâmpada seja paralela ao fluxo de líquido em queda.

Uma vez que o fluxo pressurizado foi alinhado de modo a não entrar em contato com as paredes do tubo de quartzo, o fluxo foi interrompido um receptáculo foi colocado

abaixo do tubo de quartzo. As lâmpadas foram energizadas, o fluxo de composição precursora foi reiniciado, e a fibra foi coletada no receptáculo.

O rendimento obtido foi essencialmente o rendimento quantitativo. O diâmetro externo da fibra era de aproximadamente 500 micrômetros, e o comprimento das fibras individuais situava-se na faixa de alguns centímetros a pelo menos 1 metro. A fibra resultante mostrou alguma elasticidade.

Exemplo 2

Um filamento de fibra preparado de acordo com o método do Exemplo 1 foi seco em um forno a 100°C durante duas horas. A perda de peso foi de aproximadamente 60%, em peso. A fibra seca foi colocada em uma solução de azul de metileno em água. Dentro de alguns minutos, a fibra havia sorvido um volume perceptível de solução, e havia assumido uma coloração azul. Após o enxágue com água desionizada, foi obtida uma fibra azul.

Exemplo 3

Um pequeno pedaço da fibra azul enxaguada do Exemplo 2 foi colocado em um frasco contendo água desionizada. Dentro de alguns segundos, foi observada uma difusão do azul da fibra para a água.

Exemplos de 4 a 9

Para estes Exemplos, as fibras foram feitas da mesma forma que no Exemplo 1, exceto pelo fato de que foram alterados o encaixe Swagelok™ na extremidade da linha de distribuição, a pressão na panela de pressão, e o diâmetro da tubulação de aço inoxidável (38). O diâmetro do orifício de cada encaixe, bem como as propriedades das fibras resultantes, estão registrados na Tabela 1.

Tabela 1: Efeito do diâmetro do orifício sobre o diâmetro da fibra

Exemplo	Encaixe	Diâmetro interno do orifício, mm	Pressão, kPa (psi)	Diâmetro externo da fibra molhada, µm	Diâmetro externo da fibra seca, µm
4	SS-200-R-1	0,8	207 (30)	493	376
5	SS-200-R-2	2,0	207 (30)	1107	739
6	SS-200-R-3	3,0	207 (30)	---	---
7	SS-400-R-2	2,0	<34 (5)	1024	866
8	SS-400-R-3	3,0	<34 (5)	1712	1217
9	SS-400-R-4	4,3	<34 (5)	---	---

Ambos os Exemplos 4 e 5 eram fibras de boa qualidade. O Exemplo 6, com tubo de distribuição em aço inoxidável de 0,3175 cm de diâmetro, era fibra de qualidade insatisfatória, possivelmente porque a constrição do tubo de 0,3175 cm impediu que um suprimento suficiente de solução precursora de fibras chegasse ao orifício de maior diâmetro.

Os Exemplos 7 e 8 foram obtidos mediante a substituição da tubulação de aço inoxidável por um tubo maior, de 0,635 cm. A pressão na panela foi significativamente

reduzida, de modo a diminuir a velocidade de saída do fluxo e proporcionar um tempo de permanência adequado na região de UV. A pressão real durante a formação de fibras era demasiadamente baixa para ser medida pelo cálibre existente na panela, de modo que um valor menor que 34 kPa (5 psi) está registrado na Tabela 1. Os Exemplos 7 e 8 eram fibras de boa qualidade, que foram formadas a altas taxas de fluxo da ordem de cerca de 2 a 4 kg/min.

Para o Exemplo 9, foi usado um orifício tendo um diâmetro interno de 4,3 mm, o que é maior que os orifícios usados para preparar o Exemplo 7 (2,0 mm de diâmetro interno) e o Exemplo 8 (3,0 mm de diâmetro interno). A fibra resultante foi um misto de sólido/líquido, menos polimerizada que os Exemplos 7 e 8, possivelmente devido ao maior diâmetro do orifício de saída e à necessidade por taxas de fluxo muito mais altas.

O diâmetro da fibra polimérica é, geralmente, de cerca de 50 a 80% do diâmetro do orifício. O diâmetro depende, também, da viscosidade da composição polimerizável.

Exemplos 10 a 13

Os Exemplos de 10 a 13 foram preparados da mesma forma que os Exemplos 4, 5, 7 e 8, acima. As fibras foram secas, como no Exemplo 2 e, então, expandidas novamente com água. As propriedades das fibras são registradas na Tabela 2.

Tabela 2

Ex.	Encaixe	P, kPa (psi)	Peso seco, g	Peso molhado, g	Ganho de peso	porcentagem de alteração
10	SS-200-R-1	207 (30)	0,82493	2,92663	2,1017	255
11	SS-200-R-2	207 (30)	0,37927	1,15845	0,77918	205
12	SS-400-R-2	<34 (5)	1,69547	5,42153	3,72606	220
13	SS-400-R-3	<34 (5)	0,89329	3,08474	2,19145	245

Havia alguma indicação visual de que as fibras de maior diâmetro (Exemplos 12 e 13) não eram homogêneas e podiam ter alguns espaços vazios internos. Esses espaços vazios internos podem se dever, possivelmente, ao entranhamento de ar. Com maiores diâmetros de orifício, taxas de fluxo mais altas podem frequentemente minimizar a formação de espaços vazios internos.

Exemplo 14

Um filamento de fibra com 7 cm de comprimento, preparado de acordo com o método do Exemplo 8, foi seco durante duas horas a 100°C. Aproximadamente 0,6 cm da fibra foram imersos em uma solução aquosa de azul de metileno em um frasco de vidro. O restante da fibra (cerca de 6,5 cm) permaneceram acima da solução. O frasco foi tampado e o recipiente foi reservado. Após 72 horas, a cor azul havia migrado por todo o comprimento da fibra, e não restava qualquer solução no frasco.

Exemplo 15

Foi preparada uma blenda a 25:75 de diacrilato de PEG 600 (SR 610, disponível junto à Sartomer) e triacrilato de propano trimetilol etoxilado a 20 moles (SR 415, disponível

junto à Sartomer), à qual foi adicionado 2%, em peso, de fotoiniciador (IRGACURE 2959, disponível junto à Ciba Specialty Chemicals). Aproximadamente 500 gramas de uma solução em água da blenda de acrilato a 40%, em peso, foi colocada em uma panela de pressão usando-se a configuração mostrada na FIGURA 2. A solução foi fornecida a uma pressão entre 138 a 207 kPa (20-30 psi), através do equivalente a um bocal SS-400-R-1 (0,80 mm de diâmetro interno). Foi obtida uma fibra com diâmetro similar àquele da fibra do Exemplo 1.

Exemplo 16

O reator de fibras foi configurado de acordo com o Exemplo 1 mostrado na FIGURA 2, usando-se o bocal do Exemplo 15 com um orifício com diâmetro interno de 800 micrômetros (0,8 mm). A panela de pressão foi preenchida com uma composição precursora contendo 40%, em peso, de triacrilato de propano trimetilol etoxilado a 20 moles (TMPTA) (SR415, disponível junto à Sartomer), 0,4%, em peso, de fotoiniciador (IRGACURE 2959) e 59,6%, em peso, de água. A panela de pressão foi pressurizada até 145 kPa (21 psi), e o fluxo foi alinhado. Uma vez feito o alinhamento, a pressão foi liberada, a composição precursora descarregada foi descartada, e o recipiente de coleta foi substituído por um limpo.

O fluxo da composição precursora através do bocal foi reiniciado a uma pressão de 145 kPa (21 psi), e as duas lâmpadas Fusion LH-10 equipadas com bulbos de mercúrio (H) foram acesas. A fibra contínua foi coletada no recipiente de coleta sem quaisquer subprodutos perceptíveis. A fibra preparada foi filtrada em um funil Büchner e lavada três vezes com água desionizada.

Exemplo 17

A fibra de hidrogel foi produzida de acordo com o Exemplo 16, porém usando as modificações de equipamento mostradas na FIGURA 3. É feita referência aos vários elementos da FIGURA 3, sendo os números de referência indicados entre parênteses. O sistema de distribuição da solução (130) consistia em um jarro de vidro (132) destinado a conter a composição precursora (50), e um tubo plástico imerso na solução e conectado ao bocal usado no Exemplo 16 passando através de um tampão de borracha. O tampão foi dimensionado de modo a proporcionar um lacre a vácuo no topo do tubo de quartzo (146).

Um frasco de sucção de 4 litros foi usado como recipiente de coleta para as fibras. Uma bomba de vácuo foi usada para fornecer vácuo e puxar a composição precursora para dentro do sistema de polimerização (140), a partir do reservatório de solução (132) (a jarra de vidro). A pressão dentro do recipiente de coleta não foi medida. Água foi puxada sob vácuo através do sistema, para alinhar o bocal e o frasco de coleta, de modo que não houvesse contato do fluxo em queda nem com os lados do tubo de quartzo, nem com o frasco de coleta. Nesse ponto, o vácuo foi interrompido mediante o uso de uma válvula de escape colocada a montante da bomba, e a jarra de vidro (132) foi carregada com a mesma composição precursora usada no Exemplo 16. A água usada

para alinhar o sistema foi deixada no recipiente de coleta.

Uma vez acesas as lâmpadas, a válvula de escape foi fechada, puxando a composição precursora para dentro do sistema de polimerização a uma taxa de aproximadamente 200 g/min. A fibra contínua foi coletada no recipiente de coleta sem quaisquer subprodutos perceptíveis. Uma vez consumida a composição precursora, as lâmpadas foram colocadas em 'modo de espera', e a válvula de escape foi aberta. A mistura de fibra e água foi vertida do recipiente de coleta para dentro de um grande funil Büchner, e enxaguada três vezes com água destilada. A fibra resultante mostrou excelente transparência, bem como boas propriedades de alongamento e tração. As dimensões e as propriedades de tração tanto das fibras produzidas usando o processo de pressão reduzida do Exemplo 17, como das fibras do Exemplo 16 produzidas mediante o uso de um processo de pressão positiva, foram comparadas aos resultados sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3: Comparação entre propriedades de tração da fibra de hidrogel

Amostra	Diâmetro, mm	Tensão (Kpa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo elástico, (Kpa)	Energia para ruptura, mJ
Ex. 16 – molhado	0,742	1059	38	3032	15,8
Ex. 16 - seco	0,523	1076	51	2409	9,9
Ex. 17 – molhado	0,693	1496	41	4053	15,4
Ex. 17 - seco	0,488	1405	40	3896	7,2

Exemplo 18

A fibra foi produzida a partir de uma composição precursora que continha 90%, em peso, de triacrilato de propano trimetilol etoxilado a 20 moles, 1%, em peso, de IRGACURE 2959 e água, usando-se o processo do Exemplo 17. A fibra era flexível e elástica, com um diâmetro comparável ao da fibra do Exemplo 17, porém com uma resistência à tração consideravelmente maior. Após a secagem, a fibra perdeu 10%, em peso, de sua massa e poderia ser novamente expandida.

Exemplo 19

Uma solução de Bronopol foi preparada mediante a combinação de 1 parte de Bronopol (designação comercial MYACIDE AS PLUS), disponível comercialmente junto à BASF (Alemanha), com 5 partes de álcool isopropílico (AIP). O Bronopol pode funcionar como um agente microbicida. A solução foi agitada até que fosse bem dissolvida.

Fibras preparadas conforme descrito no Exemplo 1, foram secas em um forno a 60°C durante uma hora. As fibras tinham comprimentos de $1,0 \pm 0,2$ cm. Uma parte, em peso, de fibras secas foi embebida em 3 partes, em peso, de solução de Bronopol durante 30 minutos, dentro de uma jarra de vidro. As fibras foram removidas da solução, enxaguadas com água desionizada, e deixadas secar brevemente sobre uma toalha de papel. As fibras foram avaliadas quanto a seu desempenho microbicida usando-se o método de teste por zona de inibição para

• *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) e *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027). As zonas de inibição resultantes tinham formato irregular. A zona medida tinha aproximadamente 35 mm para *Staphylococcus aureus*, e 30 mm para *Pseudomonas aeruginosa*.

Exemplo 20

5 As fibras foram preparadas conforme descrito no Exemplo 1. As fibras foram secas durante 1,5 horas a 70°C, antes de entrar em contato com uma solução de iodo-povidona.

Uma solução de iodo povidona foi preparada pela combinação de 10 partes, em peso, de iodo povidona com 90 partes, em peso, de água. A iodo-povidona, que é um composto de homopolímero 1-etilenil-2-pirrolidona com iodo, está disponível junto à Prudue

10 Frederick Company (Stamford, CT, EUA) sob a designação comercial BETADINE, ou junto à Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, EUA). A iodo-povidona pode ser usada como antisséptico.

Foram colocadas 0,2 partes de fibras secas em uma jarra de vidro, juntamente com duas partes da solução de iodo-povidona. Deixou-se que as fibras adsorvessem a solução durante 2 horas à temperatura ambiente, assumindo uma cor vermelha. Depois disso, as fibras foram removidas da solução, enxaguadas com água desionizada e secas a ar. As amostras foram, então, transferidas para um frasco de vidro limpo e terminadas. As fibras tratadas foram avaliadas contra *Candida albicans*, usando o método de zona de inibição. Para uma fibra com 10 mm de comprimento, a zona de inibição foi de 14 mm, perpendiculares ao comprimento da fibra.

20 Exemplo 21

As fibras foram preparadas conforme descrito no Exemplo 1. As fibras foram secas durante 1,5 horas a 70°C, antes de entrar em contato com uma solução de miconazol.

Uma solução saturada de miconazol foi preparada mediante a adição de aproximadamente 1 parte de nitrato de miconazol a 99 partes de água. O nitrato de miconazol, que é 1-[2-(2,4-dicloro fenila)-2-[(2,4-dicloro fenila) metóxi]etil]imidazol, pode ser usado como um agente fungicida e pode ser obtida a partir de Sigma-Aldrich Chemical Co., Saint Louis, MO, EUA. Após 3 dias de agitação suave, o excesso de miconazol não-dissolvido foi removido mediante a centrifugação da solução durante 15 minutos a 2.900 vezes a força da gravidade. O sobrenadante foi, então, passado através de um filtro para seringa de 0,22 micron, que é disponível comercialmente junto à Whatman (Middlesex, Reino Unido).

Foi colocada 0,1 parte de fibras secas em uma jarra de vidro, juntamente com duas partes da solução de miconazol. Deixou-se que as fibras absorvessem a solução durante 2 horas à temperatura ambiente. Depois disso, as fibras foram removidas da solução, enxaguadas com água desionizada e secas a ar. As amostras foram, então, transferidas para um frasco de vidro limpo e terminadas. As fibras tratadas foram avaliadas contra *Candida albicans*, usando o método de zona de inibição. Para uma fibra com 18 mm de comprimento, a zona foi de 23 mm, perpendiculares ao comprimento da fibra.

Exemplo 22

As fibras foram preparadas conforme descrito no Exemplo 1. As fibras foram secas durante 1,5 horas a 70°C, antes de entrar em contato com uma solução de econazol.

Uma solução saturada de econazol foi preparada mediante a adição de 5 aproximadamente 1 parte de nitrato de econazol a 99 partes de água. O econazol, que é 1-[2-[(4-clorofenil)metóxi]-2-(2,4-diclorofenil)-etil]imidazol, pode ser usado como agente fungicida, e está disponível comercialmente junto à Sigma-Aldrich Chemical Co., Saint Louis, MO, EUA. Após 3 dias de agitação suave, o excesso de econazol não-dissolvido foi removido através da centrifugação da solução durante 15 minutos a 2900 vezes a força da 10 gravidade. O sobrenadante foi, então, passado através de um filtro para seringa de 0,22 micron, que é disponível comercialmente junto à Whatman (Middlesex, Reino Unido).

Foi colocada 0,1 parte de fibras secas em uma jarra de vidro, juntamente com duas partes da solução de econazol. Deixou-se que as fibras absorvessem a solução durante 2 horas à temperatura ambiente. Depois disso, as fibras foram removidas da solução, 15 enxaguadas com água desionizada e secas a ar. As amostras foram, então, transferidas para um frasco de vidro limpo e terminadas. As fibras tratadas foram avaliadas contra *Candida albicans*, usando o método de zona de inibição. Para uma fibra com 18 mm de comprimento, a zona de inibição foi de 29 mm, perpendiculares ao comprimento da fibra.

Exemplo 23

20 As fibras tratadas dos Exemplos 21 e 22 foram examinadas quanto à liberação de ativos dependente de tempo. Depois de a zona de inibição contra *Candida albicans* ter sido medida para as fibras, as mesmas fibras foram transferidas para placas de ágar recém-inoculadas, sendo incubadas durante 24 horas. Depois da segunda incubação de 24 horas, a zona de inibição foi medida novamente como a zona do dia 2, e as fibras foram 25 transferidas outra vez para uma nova placa. Este processo foi repetido em uma base diária por uma semana ou até que não fosse detectada nenhuma zona. As zonas persistiram durante 7 dias para fibras tratadas com miconazol e econazol.

Exemplo 24

As fibras foram preparadas conforme descrito no Exemplo 1. As fibras foram secas 30 em um forno a 60°C durante 2 horas. Foram usados dois tamanhos diferentes de fibras. A primeira fibra tinha um peso inicial de 0,18 grama e um comprimento de 6,2 cm. Após a secagem, o peso da primeira fibra era de 0,05 grama com um comprimento de 4,2 cm. A segunda fibra tinha um peso inicial de 0,02 grama e um comprimento de 10 cm. Após a secagem, o peso da segunda fibra era de 0,012 grama com um comprimento de 7 cm.

35 Foi preparada uma solução de corante ftaleína, mediante a combinação de 8 partes de água, 5 partes de solução de hidróxido de sódio (5%, em peso, em água), e 0,04 partes de corante o-cresolftaleína, disponível junto à Kodak. A cor da solução era um púrpura

escuro. A solução de corante ftaleína, indicadora de pH, foi adicionada às fibras secas e deixada absorver durante 2 horas. As fibras foram removidas da solução e enxaguadas com água desionizada. As fibras apresentavam uma cor púrpura vívida.

As fibras coloridas foram secas em um forno a 60°C durante 2,5 horas. A cor púrpura desapareceu, e as fibras assumiram uma aparência completamente transparente. Quando água desionizada foi adicionada às fibras secas, a cor púrpura retornou em 5 segundos. Após 1 minuto, a cor púrpura começou a vazrar para fora das fibras e para a água circundante.

Exemplo 25

As fibras foram preparadas conforme descrito no Exemplo 1. As fibras foram secas em um forno a 80°C durante 2 horas. As fibras desidratadas (0,35 g) foram reagidas com 1%, em peso, de solução aquosa de ninidrina (4 mL) à temperatura ambiente, durante 24 horas. A ninidrina está disponível junto à Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI, EUA). Após a exposição à solução aquosa de ninidrina, as fibras foram enxaguadas com água e etanol, e secas em ar durante 4 horas. As fibras secas contendo ninidrina foram mantidas em frascos fechados para futuro uso.

Uma primeira amostra das fibras contendo ninidrina foi colocada em contato com solução aquosa de albumina buminato a 5%, em peso, e uma segunda amostra das fibras contendo ninidrina foi colocada em contato com uma solução de suco de carne suína. A albumina buminato (solução a 25%, em peso) foi obtida junto à Baxter Healthcare Co. A solução do sumo da carne de porco foi preparada pela extração de cerca de 16 gramas de carne de porco fresca com 20 mL de água por 16 horas; a mistura resultante foi filtrada. A proteína total do sumo de carne foi medida de acordo com o teste Pierce e ficou na faixa de aproximadamente 17 mg/mL a 37 mg/mL.

Para exposição a essas duas amostras, 100 mg das fibras contendo ninidrina foram colocadas em dois frascos separados (4 mL). Então, 750 µL do suco de carne suína foram adicionados ao primeiro frasco, e 750 µL da solução aquosa de proteína de albumina buminato a 5%, em peso, foi adicionada ao segundo frasco. Em cerca de 30 minutos, ambos os frascos começaram a assumir uma cor azul e, eventualmente, se tornaram púrpura. No frasco com suco de carne suína, as fibras se tornaram púrpura. O suco de carne suína não mudou de cor. Entretanto, no frasco com albumina buminato a solução se tornou púrpura, enquanto as fibras não apresentaram qualquer cor púrpura.

Exemplo 26

Uma solução contendo óxido de prata foi preparada pela combinação de 5 partes, em peso, de carbonato de amônio, disponível comercialmente junto à Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO, EUA), com 95 partes, em peso, de água e misturando-se até que o sal fosse dissolvido. Uma parte, em peso, de óxido de prata (AgO), disponível comercialmente junto à Alfa Aesar (Ward Hill, MA, EUA) foi adicionada a esta solução. A

mistura foi agitada a 60°C por uma hora até que o óxido de prata fosse dissolvido resultando em uma solução transparente límpida contendo íons de prata.

- Fibras preparadas conforme descrito no Exemplo 1, foram secas em um forno a 60°C durante uma hora. Uma parte, em peso, das fibras secas foi colocada em uma jarra de vidro, juntamente com 3 partes, em peso, da solução de óxido de prata durante uma hora. As fibras se assumiram uma cor cinza-escuro. Depois disso, as fibras foram removidas por filtração da solução, enxaguadas com água desionizada, brevemente secas sobre uma toalha de papel e, então, transferidas para um frasco de vidro limpo, que foi tampado. As fibras tratadas com óxido de prata foram avaliadas usando-se o método de zona de inibição.
- O diâmetro da zona de inibição contra *Staphylococcus aureus* foi de 1 mm e o diâmetro da zona de inibição contra *Pseudomonas aeruginosa* foi de 5 mm.

Exemplo 27

As fibras foram preparadas de acordo com o método descrito no Exemplo 1. A fibra resultante foi, então, seca em um forno a 70°C durante 30 horas. Houve uma perda de peso de 55% durante a secagem. Uma amostra de 400 mg dessa fibra seca foi, então, colocada em um frasco contendo 10 mL de uma solução de 100 mM de iodo elementar em 200 mM de iodeto de potássio. Essa solução tinha uma cor preto-azulada escura. O frasco contendo a amostra de fibra e a solução de iodo foi balançado delicadamente durante algumas horas. A fase líquida se tornou límpida, enquanto a fibra se tornou preto-azulada, indicando que a fibra havia absorvido ativamente o iodo. Então, foram adicionadas alíquotas de 2 mL da solução de iodo/iodeto, sendo o frasco balançado após cada adição, até que a fase líquida mudasse de preto-azulada para límpida. A adição dessas alíquotas foi continuada até que a fase líquida permanecesse com uma cor vermelho-acastanhado claro. Isso ocorreu após os 400 mg de fibra seca terem sido expostos a um total de 26 mL da solução de iodo/iodeto.

A fibra saturada com iodo foi, então, testada quanto à atividade microbicida, usando-se o teste de zona de inibição anteriormente descrito neste documento. Uma zona de inibição foi observada em torno da fibra saturada com iodo, tanto para *Staphylococcus aureus* como para *Pseudomonas aeruginosa*, embora a zona fosse maior para *Staphylococcus aureus* (de 1 a 2,5 cm) que para *Pseudomonas aeruginosa* (de 0,5 a 1 cm).

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricação de uma fibra polimérica, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender as etapas de:

obter uma composição precursora compreendendo:

5 a) pelo menos 5%, em peso, de solvente polar, com base em um peso total da composição precursora; e

 b) material polimerizável capaz de polimerização de radical livre, e com um número médio de grupos etenicamente insaturados por molécula de monômero maior que 1,0, sendo que o material polimerizável é miscível com o solvente polar;

10 formar um fluxo da composição precursora; e

 expor o fluxo a radiação durante tempo suficiente para polimerizar pelo menos parcialmente o material polimerizável, e para formar uma primeira fibra polimérica expandida que tem uma razão de aspecto maior que 3:1.

15 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material polimerizável compreende um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) com um número médio de grupos (met)acrioloil por molécula de monômero igual a pelo menos 2.

 3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) tem um peso molecular médio ponderal que não é maior que 2.000 g/mol.

20 4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender, ainda, a etapa de:

 remover pelo menos uma porção do solvente polar da primeira fibra expandida para formar uma fibra seca.

25 5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição precursora compreende, ainda, um agente ativo.

 6. Método, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente ativo compreende um agente bioativo.

30 7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição precursora compreende, ainda, um fotoiniciador, sendo que a radiação compreende radiação actínica.

 8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender, ainda, a etapa de:

 remover pelo menos uma porção do solvente polar da primeira fibra expandida para formar uma fibra seca; e

35 colocar a fibra seca em contato com um sorbato durante um tempo suficiente para que a mesma sorva pelo menos uma porção do sorbato, para formar uma segunda fibra polimérica expandida, sendo que o sorbato compreende pelo menos um agente ativo.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender, ainda, a etapa de secar a segunda fibra polimérica expandida.

10. Método para preparação de um artigo compreendendo uma fibra polimérica, sendo o dito método **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender as etapas de:

5 obter uma composição precursora compreendendo:

a) de 5% a 85%, em peso, de solvente polar, com base em um peso total da composição precursora; e

b) de 15% a 95%, em peso, de material polimerizável, com base no peso total da composição precursora, sendo que o material polimerizável é capaz de polimerização de

10 radical livre e é miscível no solvente polar, e sendo que o material polimerizável compreende um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) que tem pelo menos 2 grupos com funcionalidade (met)acrioloil e pelo menos 5 unidades de óxido de alquíleno. e

formar um fluxo da composição precursora; e

15 expor o fluxo à radiação durante tempo suficiente para polimerizar pelo menos parcialmente o material polimerizável, e para formar uma primeira fibra expandida que tem uma razão de aspecto maior que 3:1.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender, ainda, a etapa de:

20 remover pelo menos uma porção do solvente polar da primeira fibra expandida para formar uma fibra seca.

12. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição precursora compreende menos que 1%, em peso, de monômero aniónico, com base no peso do material polimerizável.

13. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que 25 que o poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) tem um peso molecular médio ponderal menor que 2.000 g/mol.

14. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição precursora compreende, ainda, um agente ativo.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que 30 o agente ativo compreende um agente bioativo.

16. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição precursora compreende, ainda, um fotoiniciador, sendo que a radiação compreende radiação actínica.

17. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que 35 compreender, ainda, a etapa de:

remover pelo menos uma porção do solvente polar da primeira fibra expandida para formar uma fibra seca; e

colocar a fibra seca em contato com um sorbato durante um tempo suficiente para que a mesma absorva pelo menos uma porção do sorbato, para formar uma segunda fibra polimérica expandida, sendo que o sorbato compreende um agente ativo.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de 5 que o agente ativo compreende um grupo etilicamente insaturado e um fotoiniciador, sendo que o método compreende, ainda, a etapa de expor à radiação actínica a segunda fibra polimérica expandida.

19. Método, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender, ainda, a etapa de secar a segunda fibra polimérica expandida.

10 20. Artigo, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender uma fibra polimérica que tem uma razão de aspecto maior que 3:1, sendo que a fibra polimérica compreende um produto de reação de polimerização de radical livre de uma composição precursora compreendendo:

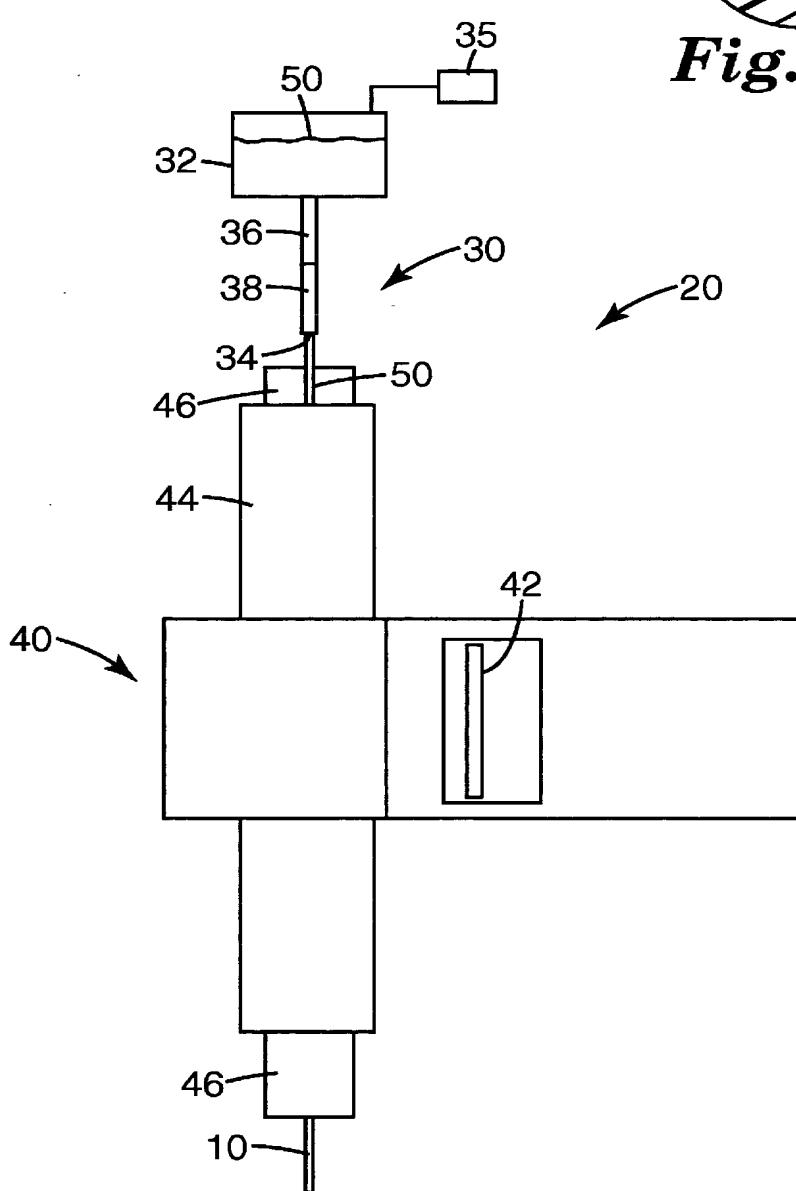
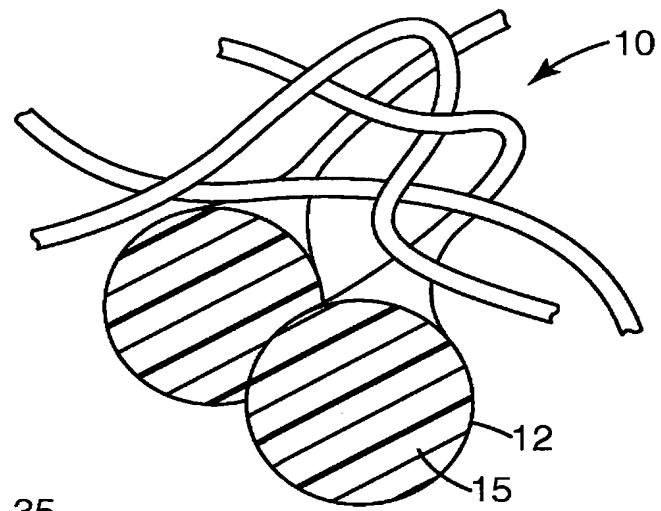
a) de 5% a 85%, em peso, de solvente polar, com base em um peso total da composição precursora; e

15 b) de 15% a 95%, em peso, de material polimerizável, com base no peso total da composição precursora, sendo que o material polimerizável é capaz de polimerização de radical livre e é miscível no solvente polar, e sendo que o material polimerizável compreende um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato) que tem pelo menos 2 grupos (met)acriloil e pelo menos 5 unidades de óxido de alquíleno.

20 21. Artigo, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender uma fibra polimérica que tem uma razão de aspecto maior que 3:1, sendo que a fibra polimérica compreende:

a) um produto de reação de polimerização de radical livre de uma composição precursora compreendendo material polimerizável que é capaz de polimerização de radical livre, sendo que o material polimerizável compreende um poli(óxido de alquíleno (met)acrilato)

25 que tem pelo menos 2 grupos (met)acriloil e pelo menos 5 unidades de óxido de alquíleno; e
b) um agente ativo.



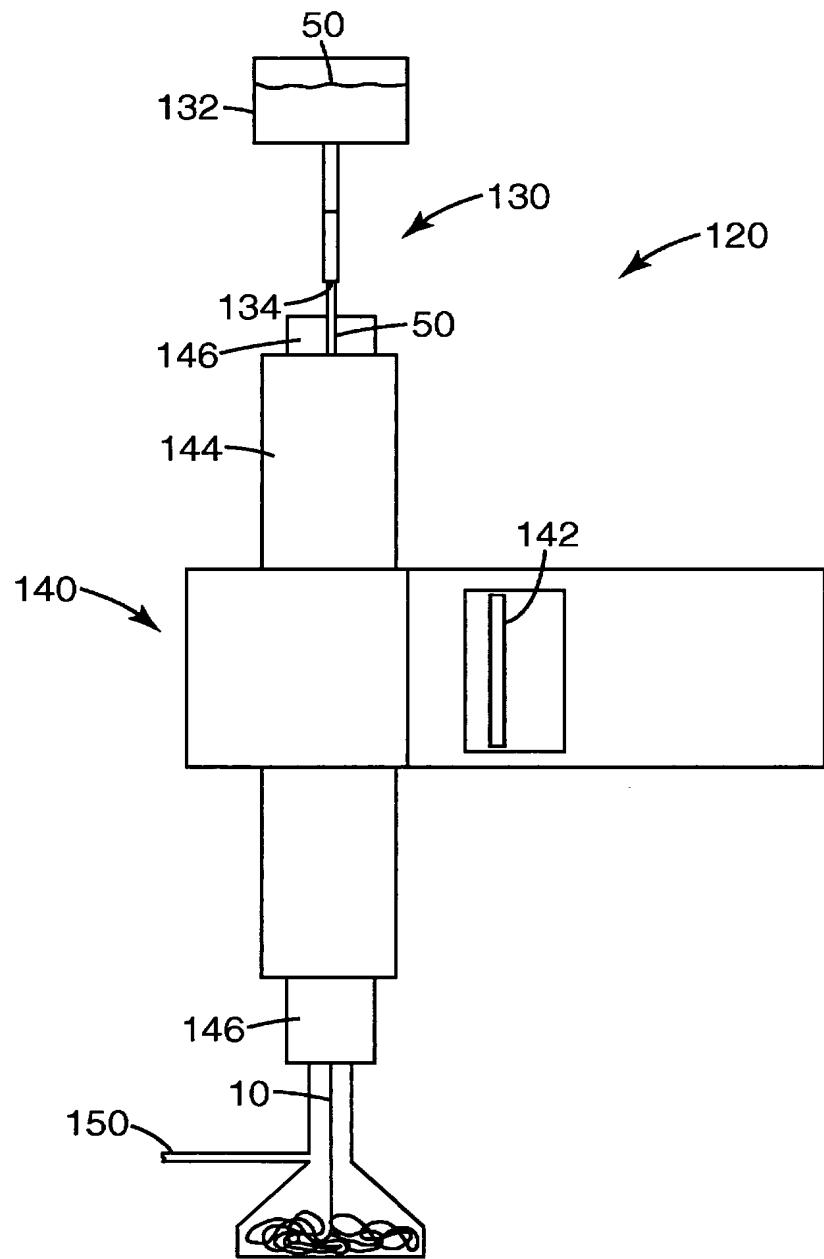
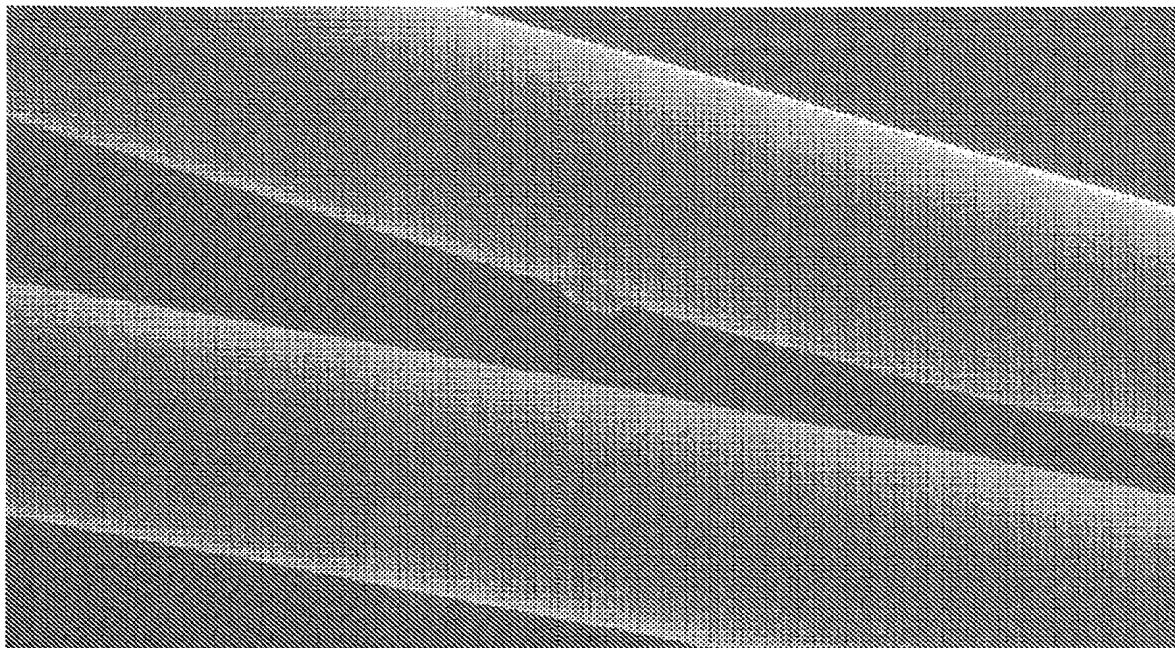
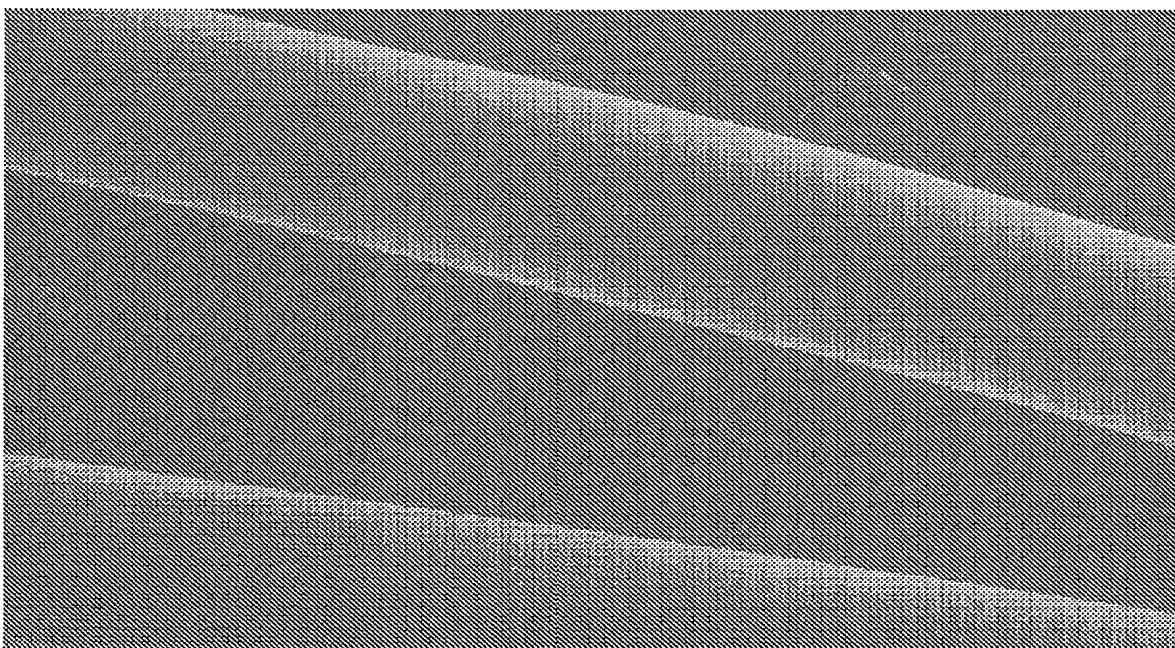


Fig. 3



500 μm

Fig. 4



500 μm

Fig. 5

RESUMO

“FIBRAS POLIMÉRICAS E MÉTODOS DE FABRICAÇÃO”

São descritos fibras poliméricas e métodos para fabricação de fibras poliméricas.

As fibras poliméricas são hidrogéis reticulados ou hidrogéis secos que são preparados a
5 partir de uma composição precursora, a qual contém material polimerizável com um número médio de grupos etilénicamente insaturados por molécula de monômero maior que 1,0. As fibras poliméricas podem conter um agente ativo opcional.