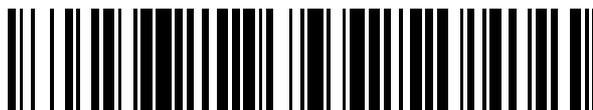


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 954**

51 Int. Cl.:

**D01D 5/00** (2006.01)

**D01F 6/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08786037 .5**

96 Fecha de presentación: **10.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2171136**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2010**

54 Título: **MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE NANO-Y MESOFIBRAS MEDIANTE ELECTROHILADO DE DISPERSIONES COLOIDALES QUE CONTIENEN AL MENOS UN POLÍMERO ESENCIALMENTE INSOLUBLE EN AGUA.**

30 Prioridad:  
**18.07.2007 EP 07112671**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.12.2011**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:  
**VENKATESH, Rajan;**  
**KLIMOV, Evgueni;**  
**PEPERS, Michel;**  
**HECKMANN, Walter;**  
**GREINER, Andreas;**  
**STOILJKOVIC, Aleksandar;**  
**SCHMIDT-THÜMMES, Jürgen y**  
**RAMAN, Vijay, Immanuel**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

ES 2 370 954 T3

## DESCRIPCIÓN

Método para la producción de nano- y mesofibras mediante electrohilado de dispersiones coloidales que contienen al menos un polímero esencialmente insoluble en agua

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de fibras poliméricas, principalmente de nano- y mesofibras, electrohilando en un medio acuoso una dispersión coloidal de un polímero esencialmente insoluble en agua, así como a las fases que pueden obtenerse con este proceso, a las telas textiles que contienen las fibras de la invención y a la utilización de las fibras de la invención y de las telas textiles de la invención.

10 Para la producción de las nano- y mesofibras el experto en la materia conoce una gran número de procesos de los cuales el proceso de electrohilado ("electrospinning") tiene en la actualidad la mayor importancia. En este proceso, que se describe, por ejemplo, por parte de D.H. Reneker, H.D. Chun en *Nanotechn.* 7 (1996), página 216 y siguientes, usualmente un polímero fundido o una solución de polímero se expone a un campo eléctrico alto en un borde que sirve como electrodo. Esto puede lograrse, por ejemplo, extruyendo el polímero fundido o la solución de polímero en un campo eléctrico a baja presión mediante una cánula conectada a un polo de una fuente de tensión. Debido a la carga electrostática resultante del polímero o de la solución de polímero se genera una corriente de material dirigida hacia el contra-electrodo y se solidifica de camino hacia el contra-electrodo. Mediante este proceso, dependiendo de las formas geométricas de los electrodos, se obtienen fieltros (materiales no tejidos) o los así llamados *nonwovens* o ensambles de fibras ordenadas.

20 En DE-A1-101 33 393 se revela un proceso para producir fibras huecas con un diámetro interno de 1 a 100 nm en el que se electrohila una solución de polímero insoluble en agua, por ejemplo una solución de poli-L-lactida en diclorometano o una solución de poliamida-46 en piridina. Un proceso similar también se conoce de WO-A1-01/09414 y DE-A1-103 55 665.

25 De DE-A1-196 00 162 se conoce un proceso para la preparación de alambre para cortacésped o telas textiles en el que se combinan poliamida, poliéster o polipropileno como un polímero que forma hilos, un caucho de polietileno modificado con anhídrido maleico / polipropileno y uno o varios estabilizadores de envejecimiento, se funden y se mezclan entre sí antes de hilar este material fundido.

DE-A1-10 2004 009 887 se refiere a un proceso para la preparación de fibras con un diámetro de < 50 µm mediante hilado electrostático o aspersión de un material fundido de polímero termoplástico.

30 Mediante el electrohilado del polímero fundido pueden prepararse solo fibras con diámetros mayores a 1 µm. Para una gran cantidad de aplicaciones, por ejemplo aplicaciones de filtración, se requieren sin embargo nano- y/o mesofibras con un diámetro de menos de 1 µm las cuales pueden producirse con el proceso de electro hilado conocido solo mediante el uso de solución de polímero.

35 Sin embargo, estos procesos presentan la desventaja de que los polímeros a hilarse deben llevarse primero a solución. Para polímeros insolubles en agua, tales como poliamidas, poliolefinas, poliésteres o poliuretanos, deben usarse, por lo tanto, solventes no acuosos, por lo regular solventes orgánicos que por lo regular son tóxicos, combustibles, irritantes, explosivos y/o corrosivos.

40 En el caso de polímeros solubles en agua, tales como alcohol polivinílico, poli(óxido de etileno), polivinilpirrolidona o hidroxipropilcelulosa, es posible de hecho prescindir del empleo de solventes no acuosos. Sin embargo, las fibras obtenidas de esta manera son naturalmente solubles en agua por lo que su aplicación industrial se restringe fuertemente. Por esta razón estas fibras deben estabilizarse frente al agua mediante al menos un paso más de procesamiento, por ejemplo mediante reticulación química, lo cual represente un esfuerzo técnico considerable y eleva los costos de producción de las fibras.

45 WO 2004/080681 A1 se refiere a dispositivos y procesos para el procesamiento electroestático de formulaciones de polímero. Las formulaciones de polímero pueden ser soluciones, dispersiones, suspensiones, emulsiones, mezclas de las mismas, o polímeros fundidos. Como proceso para el procesamiento electroestático se menciona el electrohilado, entre otros. En WO 2004/080681 A1 no se mencionan, sin embargo, formulaciones poliméricas concretas que sean adecuadas para el electrohilado.

50 En WO 2004/048644 A2 se revela la electrosíntesis de nanofibras y películas nano-compuestas. Para el electrohilado se emplean soluciones de las sustancias de partida adecuadas, Según la descripción, el término "soluciones" también comprende en este caso mezclas heterogéneas como suspensiones o dispersiones. Entre otras, según WO 2004/048644 A2, pueden producirse fibras de polímeros capaces de conducir electricidad. Estas se obtienen, según WO 2004/048644 A2, preferiblemente de las soluciones que contienen los respectivos monómeros.

5 WO 2006/089522A1 se refiere a un proceso para la producción de fibras poliméricas, en cuyo caso en un medio acuoso se electrohila una dispersión coloidal de al menos un polímero esencialmente insoluble en agua. En este proceso se ha logrado por primera vez hilar dispersiones acuosas de polímeros por medio de un proceso de electrohilado, en cuyo caso se obtienen fibras poliméricas, principalmente nano- o mesofibras. Según los ejemplos en WO 2006/089522A1 se electrohila un látex de un poli(acrilato de n-butilo) parcialmente reticulado con una temperatura de transición vítrea de  $-43^{\circ}\text{C}$  (de acuerdo con Polymer Handbook (4th Edition), Edited by: Brandrup, J.; Immergut, Edmund H.; Grulke, Eric A.; Abe, Akihiro; Bloch, Daniel R. c 1999; 2005 John Wiley & Sons) a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ .

10 Con la ayuda del proceso descrito en WO 2006/089522A1 se ha logrado evitar las desventajas previamente mencionadas del estado de la técnica y suministrar un proceso para la preparación de fibras poliméricas estables en agua, principalmente de nano- y mesofibras, según el método de electrohilado, en el que puede prescindirse del empleo de solventes no acuosos para producir una solución polimérica así como de un tratamiento posterior de las fibras electrohiladas para estabilizar las mismas frente al agua.

15 Es un objetivo de la presente invención suministrar un proceso para electrohilar dispersiones poliméricas acuosas con el cual pueden obtenerse fibras poliméricas con propiedades estructurales y/o mecánicas optimizadas frente a las fibras poliméricas divulgadas en WO 2006/089522A1.

El objetivo se logra mediante el suministro de un proceso para la preparación de fibras poliméricas en el que una dispersión coloidal en un medio acuoso de al menos un polímero esencialmente insoluble en agua se electrohila a  $90^{\circ}\text{C}$ .

20 El proceso de la invención se caracteriza porque el polímero, al menos uno, esencialmente insoluble en agua tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$ , medida mediante DSC, que se encuentra en un rango desde máximo  $15^{\circ}\text{C}$  por encima hasta máximo  $15^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de proceso.

25 Con el proceso de la invención pueden obtenerse fibras con una alta estabilidad al agua, que se caracterizan por una buena estabilidad mecánica. Es posible producir nano- y mesofibras con un diámetro de menos de  $1\ \mu\text{m}$  a partir de dispersiones acuosas, de modo que puede impedirse el empleo de solventes no acuosos, tóxicos, combustibles, irritantes, explosivos y/o corrosivos mediante el proceso de la invención. Puesto que las fibras producidas por el proceso de la invención se forman a partir de polímeros esencialmente insolubles en agua, no se requiere un paso de proceso posterior para estabilizar las fibras frente a agua.

30 En el proceso de la invención para producir las fibras poliméricas se electrohila en un medio acuoso una dispersión coloidal de al menos un polímero insoluble en agua. Por polímeros esencialmente insolubles en agua en el contexto de la invención han de entenderse principalmente polímeros con una solubilidad en agua de menos de  $0,1\ \%$  en peso.

35 De conformidad con conocimientos de libros de texto, una dispersión en el contexto de la presente invención se denomina una mezcla de al menos dos fases inmiscibles entre sí, en cuyo caso una de al menos dos fases es líquida. En dependencia del estado de agregación de la segunda, es decir de la otra fase, las dispersiones se dividen en aerosoles, emulsiones y suspensiones, en cuyo caso la segunda, o la otra fase en aerosoles es gaseosa, en emulsiones es líquida y en suspensiones es sólida. En el proceso de la invención se prefiere emplear suspensiones. Las dispersiones poliméricas coloidales a usar preferiblemente según la invención también se denominan en el lenguaje especializado como látex.

40 La temperatura de transición vítrea  $T_g$  es la temperatura en la que polímeros amorfos, total o parcialmente amorfos, se convierten del estado flexible, líquido o caucho-elástico al estado quebradizo, vidrioso o semielástico. Representa una magnitud importante para los plásticos y es específica para cada plástico.

45 La medición de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  puede efectuarse, por ejemplo, con ayuda del análisis mecánico dinámico (DMA), de la calorimetría diferencial dinámica (DSC) o de la dilatometría. Los valores mencionados en presente solicitud para las temperaturas de transición vítreas de diferentes polímeros se tomaron del Polymer Handbook (4th Edition), Edited by: Brandrup, J.; Immergut, Edmund H.; Grulke, Eric A.; Abe, Akihiro; Bloch, Daniel R. c 1999; 2005 John Wiley & Sons o – siempre que no se indiquen en el Polymer Handbook – por medio de DSC (determinadas de conformidad con DIN 53765, ISO 11357-2).

50 Según la invención, el polímero esencialmente insoluble en agua, al menos uno, tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  que se encuentra en un rango de máximo  $15^{\circ}\text{C}$  por encima hasta máximo  $15^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de proceso, preferible en un rango de máximo  $10^{\circ}\text{C}$  por encima hasta máximo  $10^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de proceso, particularmente preferible en un rango de máximo  $5^{\circ}\text{C}$  por encima hasta máximo  $5^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de proceso.

Sorprendentemente se encontró que con ayuda del proceso de la invención, se obtienen fibras poliméricas con estabilidad mecánica sobresaliente y buenas propiedades elásticas que no presentan fragilidad si se mantienen las condiciones mencionadas previamente en el proceso de la invención; es decir, se electrohilan a una temperatura de proceso de 5 a 90°C y se emplea al menos un polímero esencialmente insoluble en agua que presenta una temperatura de transición vítrea  $T_g$  que se encuentra en el rango de máximo 15°C por encima hasta máximo 15°C por debajo de la temperatura de proceso.

Sin estar enlazados a una teoría se presume que con ayuda del proceso de la invención se obtienen fibras poliméricas con propiedades sobresalientes puesto que la temperatura de procesamiento de los polímeros se encuentra en el rango de la temperatura de formación de película (MFFT) de los polímeros. El experto en la materia conoce que la temperatura de formación de película en general corresponde a aproximadamente a la  $T_g$  o ligeramente por debajo de este valor (Emulsion polymerisation and emulsion polymers, Edited by. P. Lovell, M. El-Aasser, J. Wiley, 1997; Waterbased acrylates for decorative coatings, Authors M. Schwartz, R. Baumstark, 2001).

Por al menos un polímero esencialmente insoluble en agua, según la presente invención se entienden homo- como también copolímeros individuales como también mezclas de diversos homo- o copolímeros. Además, por la expresión "al menos un polímero esencialmente insoluble en agua" se entienden también mezclas poliméricas que contienen, además de al menos un homo- o copolímero, por ejemplo un plastificante. El experto en la materia conoce que la temperatura de transición vítrea (y la temperatura de formación de película) de los polímeros puede reducirse adicionando un plastificante o incrementarse reticulando el polímero. En general son adecuados plastificantes que dependen del homo- o copolímero empleado. Plastificantes usuales son, por ejemplo, ésteres de ácido ftálico, alcoholes polivinílicos o poliéteres alifáticos. Plastificantes adecuados son, además, por ejemplo ésteres de ácido hexahidroftálico. El experto en la materia conoce fundamentalmente cuáles plastificantes y cuáles polímeros o mezclas poliméricas son adecuados.

De esta manera, en una forma preferida de realización del proceso de la invención se emplea al menos un polímero esencialmente insoluble en agua con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en un rango de al menos -10°C y máximo 105°C, preferible de al menos -5°C y máximo 100°C, particularmente preferible de al menos 0°C y máximo 95°C, en cuyo caso en el sentido de la presente solicitud por temperatura de transición vítrea ha de entenderse la propia temperatura de transición vítrea del polímero correspondiente o una temperatura de transición vítrea, reducida por el uso de un plastificante, de un polímero correspondiente.

El proceso de la invención se realiza preferiblemente a una temperatura de 5 a 90°C. El proceso de electrohilado de la invención se efectúa preferiblemente a una temperatura de 10 a 70°C, particularmente preferible a 15 hasta 50°C. La temperatura de proceso depende en este caso, entre otras cosas, del polímero empleado, esencialmente insoluble en agua ya que el polímero esencialmente insoluble en agua presenta según la invención una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el rango de máximo 15°C por encima hasta máximo 15°C por debajo de la temperatura de proceso.

En el sentido de la presente invención por la temperatura de proceso ha de entenderse la temperatura ambiental durante el proceso de electrohilado entre la fuente de hilado y el contra-electrodo. La fuente de hilado puede ser, por ejemplo, una cánula (por ejemplo una aguja) o rodillo.

Fundamentalmente, las dispersiones poliméricas coloidales de la invención pueden producirse mediante cualquier método para este propósito, conocido por el experto en la materia. Se prefiere producir las dispersiones coloidales mediante polimerización en emulsión de los monómeros adecuados, en cuyo caso se obtienen los látex correspondientes. En general se emplea el látex obtenido mediante polimerización en emulsión en el proceso de la invención directamente sin más procesamiento. Como dispersiones coloidales también pueden emplearse, por ejemplo, las llamadas dispersiones secundarias. Estos se preparan a partir de polímeros ya preparados mediante dispersión en medio acuoso. De esta manera pueden prepararse, por ejemplo, dispersiones de polietileno o poliésteres.

El medio acuoso en el que se encuentra el polímero esencialmente insoluble en agua es en general agua. El medio acuoso, además de agua, puede contener otros aditivos, por ejemplo aditivos que se emplean en la polimerización en emulsión de monómeros adecuados para la preparación de un látex. Los aditivos adecuados son conocidos para el experto en la materia.

Fundamentalmente, en el proceso de la invención pueden emplearse todos los polímeros esencialmente insolubles en agua conocidos por el experto en la materia, siempre que éstos presenten la temperatura de transición vítrea previamente mencionada – opcionalmente adicionando plastificantes o reticuladores.

Polímeros esencialmente insolubles en agua adecuados se seleccionan, por ejemplo, del grupo que se compone de homo- y copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo, homo- y copolímeros de acrilato de alquilos, homo- y copolímeros de metacrilato de alquilos, homo- y copolímeros de  $\alpha$ -olefinas, homo- y copolímeros de dienos

alifáticos, homo- y copolímeros de haluros de vinilo, homo- y copolímeros de acetatos de vinilo, homo- y copolímeros de acrilonitrilos, homo- y copolímeros de uretanos, homo- y copolímeros de vinilamidas y copolímeros, formados de dos o más de los monómeros que forman los polímeros previamente mencionados.

5 Homo- y copolímeros adecuados de compuestos aromáticos de vinilo son homo- y copolímeros a base de poli(alquilestirenos, por ejemplo poliestireno, poli- $\alpha$ -metilestireno, copolímeros de estireno/acrilato de alquilo, principalmente copolímeros de estireno/ acrilato de n-butilo, copolímeros de estireno/metacrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/estireno/acrilato (ASA), copolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), copolímeros de estireno/butadieno (SB).

10 Poli(acrilatos de alquilo) adecuados son, por ejemplo, poli(acrilatos de alquilo) a base de acrilato de iso-butilo, acrilato de ter.-butilo, acrilato de etilo. Si se emplean copolímeros que contienen poli(acrilatos de alquilo), además son adecuados acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y acrilato de n-butilo.

15 Polimetacrilatos (de alquilo) adecuados son, por ejemplo, poli(metacrilatos de alquilo) a base de metacrilato de n-butilo, metacrilato de iso-butilo, metacrilato de ter.-butilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de n-pentilo. Si se emplean copolímeros que contienen polimetacrilatos (de alquilo), además es adecuado, por ejemplo, metacrilato de hidroxipropilo.

Homo- y copolímeros adecuados de  $\alpha$ -olefinas son, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poli(etileno/propileno) (EPDM) así como copolímeros de olefina/acetato de vinilo, por ejemplo copolímeros de etileno/acetato de vinilo, y copolímeros de olefina/acrilato, por ejemplo copolímeros de etileno/acrilato.

20 Homo- y copolímeros adecuados de haluros de vinilo son, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo), politricloroetileno, politrifluoroetileno o poli(fluoruro de vinilo).

Otros homo- y copolímeros adecuados son homo- y copolímeros a base de compuestos con contenido de melamina, 1,3-butadieno, isopreno o alcoholes de vinilo (siempre que sean esencialmente insolubles en agua y presente una  $T_g$  en el rango de acuerdo con la invención).

25 Además, pueden emplearse los copolímeros de acrilatos, metacrilatos, alcoholes de vinilo, polialcoholes y/o vinilos aromáticos con ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico (en tanto sean esencialmente insolubles en agua y tengan una  $T_g$  en el rango de acuerdo con la invención).

30 La temperatura de transición vítrea de los polímeros puede tomarse de libros de texto y manuales conocidos por el experto en la materia (por ejemplo Polymer Handbook (4th Edition), Edited by: Brandrup, J.; Immergut, Edmund H.; Grulke, Eric A.; Abe, Akihiro; Bloch, Daniel R. c 1999; 2005 John Wiley & Sons). La temperatura de transición vítrea de copolímeros aleatorios o de mezclas homogéneas de distintos polímeros puede calcularse en caso de conocerse las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros respectivos (que pueden tomarse de los libros de texto respectivos) según las siguientes fórmulas de Fox conocidas por el experto en la materia (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956):

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots + w_n/T_{gn}$$

35 donde

$w_1, w_2, w_n$  significan la fracción de masa (% en peso/100) de los monómeros respectivos  $n$ ,

$T_{g1}, T_{g2}, T_{gn}$  significan la temperaturas de transición vítrea en Kelvin de los homopolímeros respectivos de los monómeros  $n$ ,

40  $T_g$  significa la temperatura de transición vítrea del copolímero aleatorio correspondiente o de la mezcla homogénea de diversos (co)polímeros.

45 Se prefiere el polímero, al menos uno, esencialmente insoluble en agua seleccionado del grupo compuesto de poliestireno, poli- $\alpha$ -metilestireno, copolímeros de estireno/acrilato de alquilo, principalmente copolímeros de estireno/acrilato de n-butilo, copolímeros de estireno/metacrilato de alquilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno/acrilato de alquilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno/metacrilato de alquilo, polimetacrilatos (de alquilo), polietileno, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/acrilato, poli(cloruro de vinilo), polialquilonitrilo y poli(acetato de vinilo), poliuretanos, copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno.

Particularmente se prefiere el polímero, al menos uno, esencialmente insoluble en agua seleccionado de copolímeros de estireno/acrilato de alquilo, principalmente copolímeros de estireno/acrilato de n-butilo, y copolímeros de estireno/metacrilato de alquilo.

5 Acrilatos de alquilo adecuados empleados en copolímeros de estireno/acrilato de alquilo son, por ejemplo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de ter.-butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de laurilo, acrilato de metilo y acrilato de n-propilo, en cuyo caso se prefieren acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo y acrilato de 2-etilhexilo.

10 Metacrilatos adecuados empleados en los copolímeros de estireno/metacrilato de alquilo son, por ejemplo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de iso-butilo, metacrilato de ter.-butilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de glicidilo, hidroximetacrilato, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo y metacrilato de n-pentilo, preferible metacrilato de n-butilo, metacrilato de etilhexilo y metacrilato de metilo.

15 La porción de las diferentes unidades monoméricas en los copolímeros mencionados previamente es variable (y dependiente de la temperatura de transición vítrea deseada). En el caso de los copolímeros de estireno/ acrilato de n-butilo la porción de estireno en los copolímeros es en general de 30 a 100 % en peso, preferible 40 a 95 % en peso, y la porción de acrilato de n-butilo es de 0 a 70 % en peso, preferible de 5 a 60 % en peso, en cuyo caso la suma total estireno y acrilato de alquilo o de metacrilato de alquilo es de 100 % en peso.

20 Los polímeros esencialmente insolubles en agua, previamente mencionados, se encuentran disponibles comercialmente o pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos por el experto en la materia. En una forma preferida de realización de la presente invención se emplean polímeros esencialmente insolubles en agua que se preparan mediante polimerización en emulsión. El látex polimérico obtenido en la polimerización en emulsión puede emplearse directamente en el proceso de electrohilado de la invención en calidad de dispersión coloidal.

El polímero, al menos uno, esencialmente insoluble en agua, puede emplearse en la dispersión coloidal en forma no reticulada, parcialmente reticulada o totalmente reticulada, en tanto que su solubilidad en agua sea menos de 0,1 % en peso.

25 En una forma de realización de la presente invención el al menos un polímero esencialmente insoluble en agua empleado en la dispersión coloidal en el método de la invención es reticulado parcialmente o totalmente, en cuyo caso la reticulación se efectúa mediante reticulación intraparticulas.

30 La reticulación intraparticulas del, al menos un, polímero esencialmente insoluble en agua se efectúa en general adicionando al menos un reticulador (monómero que reticula) a la mezcla monomérica durante la preparación del polímero esencialmente insoluble en agua mediante polimerización de los monómeros correspondientes. Reticuladores adecuados así como cantidades adecuadas de reticuladores son conocidos por el experto en la materia y se mencionan, por ejemplo, en *Emulsion polymerisation and emulsion polymers*, Edited by. P. Lovell, M. El-Aasser, J. Wiley, 1997. Reticuladores adecuados son en general monómeros que contienen dos, también opcionalmente tres o más, enlaces dobles etilénicos capaces de la copolimerización, que no están conjugados en las posiciones 1, 3. Reticuladores adecuados son compuestos con dos o más grupos insaturados etilénicamente, como por ejemplo diacrilatos o dimetacrilatos de al menos alcoholes saturados dihidricos, como por ejemplo diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de butandiol-1,4, dimetacrilato de butandiol-1,4, diacrilato de hexandiol, dimetacrilato de hexandiol, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 3-metilpentandiol y dimetacrilato de 3-metilpentandiol. Los ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcoholes que tienen más de 2 grupos OH también pueden emplearse como reticuladores, por ejemplo triacrilato de trimetilolpropano o trimetacrilato de trimetilolpropano. Otra clase de reticuladores son diacrilatos o dimetacrilatos de polietilenglicoles o polipropilenglicoles con pesos moleculares respectivamente de 200 a 9.000.

45 Además de los homopolímeros del óxido de etileno o del óxido de propileno, también pueden emplearse copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno o copolímeros de óxido de etileno u óxido de propileno los cuales contienen las unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno distribuidas aleatoriamente. Los oligómeros del óxido de etileno o del óxido de propileno también son adecuados para la preparación de los reticuladores, por ejemplo diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol y/o dimetacrilato de tetraetilenglicol.

50 Además, como reticulador son adecuados acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, itaconato de vinilo, éster divinílico de ácido adípico, éter divinílico de butanodiol, éter trivinílico de trimetilolpropano, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, éter trialilo de pentaeritritol, trialilosacarosa, pentaalilosucrosa, metilenbis(met)acrilamida, diviniletilenurea, divinilpropilenurea, divinilbenceno, divinildioxano, trialilcianurato, tetraalilsilano, tetravinilsilano y bis- o poliacrilsiloxanos (por ejemplo Tegomere® de la empresa Th. Goldschmidt AG).

5 Reticuladores preferiblemente adecuados son, por ejemplo, compuestos de divinilo como divinil-benceno, compuestos de dialilo y trialilo como maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo, compuestos de polialilo como metacrilato de polialilo, éster de alilo del ácido acrílico y metacrílico, acrilato de dihidroclorociclopentadienilo (DCPA), éster divinílico de ácidos dicarboxílicos como el ácido succínico y el ácido adípico, éteres dialílico y divinílico de alcoholes funcionales como el etilenglicol y el butan-1,4-diol, como por ejemplo metacrilato de etilenglicol, tetraacrilato de pentaeritritol. Además, como reticulador es adecuado el éster de ácido acrílico de alcohol triclododecenílico (véase DE-A 12 60 135).

La cantidad de reticulador adecuado es en general de 0,01 a 20 % en peso, preferible de 0,01 a 10 % en peso.

10 El polímero obtenido puede reticularse completamente, es decir, se reticulan todos (100%) los grupos del polímero que son adecuados para la reticulación, o se reticulan parcialmente: es decir, se reticulan solo algunos grupos (de 50 a 100%, preferible de 60 a 98%) adecuados para la reticulación.

15 Se obtienen resultados particularmente buenos en el proceso de la invención con suspensiones poliméricas coloidales en las que el diámetro promedio en peso de las partículas del polímero, al menos uno, esencialmente insoluble en agua es en general de 1 nm a 2,5 µm, preferible de 10 nm a 1,2 µm, particularmente preferible de 15 nm a 1 µm. El diámetro promedio en peso de las partículas de látex producidas mediante polimerización en emulsión, que se emplean en una forma preferida de realización en el proceso de la invención es en general de 30 nm a 2,5 µm, preferible de 50 nm a 1,2 µm (determinado de acuerdo con W. Scholtan y H. Lange en Colloid-Z. y Polymere 250 (1972), páginas 782-796 mediante ultracentrífuga). Muy particularmente se prefiere emplear suspensiones poliméricas coloidales, principalmente látex, donde las partículas de polímero tienen un diámetro promedio en peso de partículas de 20 nm a 500 nm, muy particularmente preferible de 30 nm a 250 nm, principalmente.

20 La suspensión coloidal empleada preferiblemente según la invención puede tener partículas con distribución monomodal de tamaños de las partículas del polímero o con distribución bi- o polimodal de tamaños de partículas. Los términos distribución de partículas mono-, bi-, y poli-modales son conocidos por el experto en la materia.

25 En tanto el látex a emplear según la invención se basa en dos o más monómeros, las partículas de látex pueden estar dispuestas de cualquier manera y modo conocidos por el experto en la materia. Solo a manera de ejemplo, pueden mencionarse partículas con estructura de gradiente, estructura de núcleo-envoltura, estructura de salami, estructura multinúcleos, estructura multicapas y morfología de frambuesa.

30 Por el término látex también de entenderse la mezcla de dos o más látex. La preparación de la mezcla puede efectuarse por medio de cualquier método conocido, por ejemplo mezclando dos látex en cada momento antes del hilado.

Según otra forma preferida de realización de la presente invención, la dispersión coloidal contiene además del polímero, al menos uno, insoluble en agua, adicionalmente al menos un polímero soluble en agua, en cuyo caso por polímero soluble en agua en el sentido de la presente invención se entiende un polímero con una solubilidad en agua al menos 0,1 % en peso.

35 Sin estar enlazados a una teoría, el polímero soluble en agua, al menos uno, presente adicionalmente de manera preferida en las dispersiones coloidales sirve como un, así llamado, polímero modelo. Con ayuda del polímero modelo se favorece más la formación de fibras a partir de la dispersión polimérica coloidal (electrohilado) frente a una aspersión (electroaspersión). El polímero modelo sirve en este caso como una especie de "espesante" para los polímeros esencialmente insolubles en agua de la dispersión coloidal. Después de la preparación de las fibras poliméricas según el proceso de la invención, el polímero soluble en agua en una forma preferida de realización del proceso de la invención se retira, por ejemplo, mediante lavado/extracción con agua.

Después de retirar los polímeros solubles en agua, se obtienen las fibras poliméricas insolubles en agua, principalmente mano- y microfibras, sin desintegración de las fibras poliméricas.

45 El polímero soluble en agua puede ser un homopolímero, copolímero, polímero en bloque, copolímero de injerto, polímero estrella, polímero altamente ramificado, dendrímero o una mezcla de dos o más de los previamente mencionados tipos de polímero. De acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, la adición de al menos un polímero soluble en agua acelera/favorece no solo la formación de fibras. La calidad de las fibras obtenidas también se mejora ostensiblemente.

50 Fundamentalmente, a la dispersión coloidal de al menos un polímero esencialmente insoluble en agua en un medio acuoso, pueden adicionarse todos los polímeros solubles en agua conocidos para un experto en la materia, en cuyo caso se obtienen resultados particularmente buenos, principalmente con polímeros seleccionados del grupo compuesto de los polímeros solubles en agua alcohol polivinílico, polivinilformamida, polivinilamina, Poli(ácido carboxílico) (poli(ácido acrílico, poli(ácido metacrílico)), poli(acrilamida, poli(ácido itacónico), poli(acrilato de 2-

5 hidroxietilo), poli(N-isopropilacrilamida), poli(ácido sulfónico) (poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico) o PAMPS), polimetacrilamida, poli(óxidos de alquileo), por ejemplo poli(óxido de etileno); poli-N-vinilpirrolidona; hidroximetilcelulosas; hidroxietilcelulosas; hidroxipropilcelulosas; carboximetilcelulosas; ácidos maleicos; alginatos; colágenos; gelatina, poli(etilenimina), poli(ácido estirenosulfónico); combinaciones compuestas de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados, de copolímeros compuestos de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados, copolímeros de injerto compuestos de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados, polímeros estrella compuestos de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados, polímeros altamente ramificados compuestos de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados y dendrímeros compuestos de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados.

10 En una forma preferida de realización de la presente invención el polímero soluble en agua se selecciona de alcohol polivinílico, poli(óxidos de etileno), polivinilformamida, polivinilamina y poli-N-vinilpirrolidona.

15 Los polímeros mencionados previamente se encuentran comercialmente disponibles o pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos por el experto en la materia.

Independientemente de la forma de realización, el contenido de sólidos de la dispersión coloidal a emplear según la invención, respecto del peso total de la dispersión – es preferiblemente de 5 a 60 % en peso, particularmente preferible de 10 a 50 % en peso y muy particularmente preferible de 10 a 40 % en peso.

20 En la otra forma de realización de la presente invención la dispersión coloidal a emplearse el proceso de la invención que comprende al menos un polímero esencialmente insoluble en agua y opcionalmente al menos un polímero soluble en agua en un medio acuoso comprende, respecto del peso total de la dispersión, 0 a 25 % en peso, particularmente preferible 0,5 a 20 % en peso y muy particularmente preferible 1 a 15 % en peso, de al menos un polímero soluble en agua.

25 De esta manera la dispersión coloidal empleada de acuerdo con la invención contiene en una forma preferida de realización, en cada caso respecto de la cantidad total de la dispersión coloidal,

i) 5 a 60 % en peso, preferible 10 a 50 % en peso, particularmente preferible 10 a 40 % en peso de al menos un polímero esencialmente insoluble en agua,

ii) 0 a 25 % en peso, preferible 0,5 a 20 % en peso, particularmente preferible 1 a 15 % en peso de al menos un polímero soluble en agua, y

30 iii) 15 a 95 % en peso, preferible 30 a 89,5 % en peso, particularmente preferible 45 a 89 % en peso de agua, en cuyo caso la suma total de los componentes mencionados en i), ii) y iii) es de 100 % en peso.

35 La proporción en peso entre el polímero esencialmente insoluble en agua y el polímero soluble en agua presente preferiblemente en la dispersión coloidal depende de los polímeros empleados. Por ejemplo, el polímero esencialmente insoluble en agua y el polímero soluble en agua preferiblemente empleado se emplean en una relación de peso de 300 : 1 a 1 : 5, preferible de 100 : 1 a 1 : 2, particularmente preferible de 40 : 1 a 1 : 1,5.

40 La dispersión coloidal a emplear según la invención puede electrohilarse según todos los modos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante extrusión o dispersión, preferible del látex, a baja presión, por una cánula enlazada con un polo de una fuente de tensión hacia un contra-electrodo dispuesto a una distancia de la salida de la cánula. La distancia entre la cánula y el contra-electrodo que funge como colector y la tensión (voltaje) entre los electrodos se ajustan preferiblemente de tal manera que se forma un campo eléctrico de preferiblemente 0,1 a 9 kV/cm, particularmente preferible 0,3 a 6 kV/cm y muy particularmente preferible 0,5 a 3 kV/cm.

Se obtienen buenos resultados principalmente cuando el diámetro interno de la cánula es de 50 a 500  $\mu\text{m}$ .

45 Según el propósito de uso de las fibras producidas puede ser conveniente enlazarlas entre sí químicamente con posterioridad o por ejemplo entrecruzarlas entre sí con un mediador químico. De esta manera puede mejorarse más, por ejemplo, la estabilidad de una capa de fibras formada por las fibras, principalmente con respecto de la estabilidad al agua y a la temperatura.

50 Otro objeto de la presente invención son fibras, principalmente nano- y mesofibras, que pueden obtenerse con el proceso de la invención. Las fibras de la invención se distinguen porque debido a la selección según la invención de los polímeros esencialmente insolubles en agua en la proporción hacia la temperatura de proceso, tienen propiedades estructurales y/o mecánicas optimizadas, principalmente respecto de la uniformidad, compactación,

elasticidad y estabilidad mecánica y térmica, frente a fibras que comprenden polímeros que tienen temperatura de transición vítrea de más de +/- 15°C por arriba o por debajo de la temperatura de proceso del electrohilado.

5 El diámetro de las fibras de la invención es preferiblemente de 10 nm a 50 µm, particularmente preferible de 50 nm a 2 µm y muy particularmente preferible de 100 nm a 1 µm. La longitud de las fibras depende del propósito de utilización y por lo regular es de 50 µm hasta varios kilómetros.

10 Un aspecto esencial de la aplicación de las fibras poliméricas de la invención es, además de las buenas propiedades estructurales y mecánicas y de la estabilidad térmica, el diámetro de las fibras de la invención. El diámetro de fibra tienen una influencia esencial en la porosidad de los medios de filtro producidos a partir de las fibras poliméricas de la invención así como en las propiedades ópticas y hápticas de, por ejemplo, telas textiles como fieltros, que se producen a partir de las fibras de la invención. Se ha encontrado que el diámetro de fibra que depende, entre otras, de los parámetros de proceso como la tasa de flujo y la intensidad de campo del campo eléctrico, así como opcionalmente del diámetro de la cánula empleada, depende recíprocamente además de las propiedades de los materiales, por ejemplo del diámetro de las partículas empleadas del polímero, de los polímeros esencialmente insolubles en agua empleados en el proceso de electrohilado de la invención y de la proporción de los componentes empleados en el proceso de electrohilado.

15 En el caso de tensión constante, tasa de flujo y un diámetro constantes de la cánula, el diámetro de fibra es proporcional al diámetro de partículas promedio en peso del polímero esencialmente insoluble en agua empleado en el proceso de la invención. Mediante variación del diámetro de partículas promedio en peso del, al menos un, polímero esencialmente insoluble en agua es posible influir en el diámetro de las fibras poliméricas de la invención.

20 De esta manera, mediante la selección del diámetro de las partículas poliméricas empleadas es posible controlar el diámetro de fibra de las fibras poliméricas de la invención y producir de manera dirigida fibras poliméricas con diámetros de fibra especiales. Tamaños de partícula adecuados (diámetros de partículas promedio en peso) del polímero esencialmente insoluble en agua se han mencionado previamente. Diámetros de partícula muy particularmente preferidos son 10 a 500 nm, preferible 10 a 200 nm, particularmente preferible 10 a 100 nm.

25 Las fibras poliméricas de la invención son adecuadas para más procesamiento, por ejemplo entretejiendo las fibras poliméricas de la invención para formar telas textiles.

30 Otro objeto de la presente invención son, por lo tanto, telas textiles que contienen fibras poliméricas según la presente invención. Formas preferidas de realización de las fibras poliméricas de la invención se han mencionado previamente. Las telas textiles pueden componerse exclusivamente de las fibras poliméricas de la invención o además de las fibras poliméricas de la invención pueden contener fibras convencionales conocidas por el experto en la materia. Es posible, por ejemplo, que la tela textil de la invención se componga de fibras convencionales y tenga una capa que contiene las fibras poliméricas de la invención. Es posible, además, que la tela textil se componga de una mezcla de fibras convencionales y de fibras poliméricas de la invención.

35 Estas telas textiles o también las fibras poliméricas de la invención pueden emplearse para numerosas aplicaciones. Aplicaciones preferidas se seleccionan del grupo compuesto del empleo en las siguientes aplicaciones: filtros o partes de filtro, *non-wovens* (no tejidos), materiales fieltro, principalmente para filtración de gas, aire y/o líquido, textiles industriales o domésticos o componentes o revestimientos de tales textiles, como toallas, pañuelos cosméticos, ropa, textiles para medicina, etc., recubrimientos o componentes de paquetes, por ejemplo recubrimientos de papel, para usar en la curación de heridas o como recubrimiento de heridas, para el transporte o para la liberación de sustancias activas o sustancias de efecto, por ejemplo en la medicina, la agricultura, la cosmología, vehículos para cultivo celular, soportes de catalizadores, sensores o sus componentes, sordinas acústicas, precursores para la preparación de otras fibras (orgánicas inorgánicas), así como capas continuas, por ejemplo películas, como aditivos para polímeros, revestimientos para mejoramiento de la aptica, de las propiedades ópticas, por ejemplo propiedades de reflexión, y de la apariencia, producción de membranas, así como adsorbentes y absorbentes de medios sólidos, líquidos y gaseosos.

45 En la mayoría de estas aplicaciones las fibras poliméricas de la invención se emplean en forma de telas textiles. La producción de telas textiles a partir de las fibras poliméricas de la invención es conocida por el experto en la materia y puede efectuarse de acuerdo con todos los métodos usuales. Sin embargo, también es posible emplear las mismas fibras de la invención, por ejemplo como aditivos (material de carga) para polímeros o como precursores de otras fibras y capas continuas.

50 Otros objetivos, características, ventajas y posibilidades de aplicación de la invención resultan de la siguiente descripción de los ejemplos de realización y de los dibujos, en tal caso, todas las características descritas y/o representadas gráficamente forman, solas o en cualquier combinación, el objeto de la invención, independientemente de su redacción en las reivindicaciones o de su aplicación retroactiva.

Se muestra:

Fig. 1 muestra una representación esquemática de un dispositivo adecuado para realizar el proceso de electrohilado de la invención,

5 Fig. 2 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de las fibras obtenidas según los ejemplos 1, 2 y V3 con un polímero esencialmente insoluble en agua que tiene  $T_g$  de 6,8°C (Fig. 2a), una  $T_g$  de 27,2°C (Fig. 2b) y una  $T_g$  de 64,2°C (Fig. 2c),

10 El dispositivo representado en la Fig. 1 para el electrohilado, adecuado para la realización del proceso de la invención, comprende una jeringa 3, provista en su punta con una boquilla capilar 2 conectada a un polo de una fuente de voltaje 1, para alojar la dispersión coloide de la invención 4. Frente a la salida de la boquilla capilar 2, a una distancias de aproximadamente 20 cm, se encuentra dispuesto un contra-electrodo cuadrado 5, conectado al otro polo de la fuente de voltaje, que funge como colector de las fibras formadas.

15 Durante la operación del dispositivo en los electrodos 2, 5 se ajusta un voltaje de 30 kV y se descarga la dispersión coloidal 4 a baja presión a través de la boquilla capilar 2 de la jeringa 3. Debido a la carga electroestática de los polímeros esencialmente insolubles en agua en la dispersión coloidal que resulta del fuerte campo eléctrico de 0,1 a 10 kV/cm, se genera un flujo de materia dirigido hacia el contra-electrodo 5 y se solidifica en el camino al contra-electrodo 5 formándose las fibras 6, a consecuencia de lo cual se depositan fibras 7 con diámetros en el rango de los micrómetros y nanómetros en el contra-electrodo 5.

20 Con el dispositivo previamente mencionado de acuerdo con la invención se electrohila en un medio acuoso una dispersión coloidal de al menos un polímero esencialmente insoluble en agua y de al menos un surfactante no iónico.

La determinación del contenido de sólido dentro de la dispersión se efectúa gravimétricamente por medio de un Mettler Toledo HR73 Halogen Moisture Analyser, calentando cerca de 1 ml de la muestra durante 2 minutos a 200°C y la muestra se seca hasta que el peso sea constante y a continuación se pesa.

25 El tamaño promedio es el valor medio del peso  $d_{50}$ , determinado por medio de una centrífuga analítica (según W. Scholtan y H. Lange en Kolloid-Z. y Polymere 250 (1972), páginas 782-796).

El tamaño, es decir el diámetro y la longitud de las fibras, se determina evaluando imágenes de microscopio electrónico.

## 1. Preparación de dispersiones coloidales

### 1.1 Procedimiento general

30 El látex polimérico empleado en los siguientes ejemplo contienen un copolímero de estireno/ acrilato de n-butilo en una cantidad de aproximadamente 40 % en peso (Ejemplo 1: 38,9 % en peso, Ejemplo 2: 37,5 % en peso, Ejemplo V3: 38,6 % en peso), respecto del peso total del látex polimérico. El tamaño promedio de partículas (valor medio en peso,  $d_{50}$ ) es de 131 nm (Ejemplo 1), 137 nm (Ejemplo 2) o 149 nm (Ejemplo V3). Los copolímeros se componen de 35 % en peso de estireno y 65 % en peso de acrilato de n-butilo (Ejemplo 1), 50 % en peso de estireno y 50 % en peso de acrilato de n-butilo (Ejemplo 2) y 70 % en peso de estireno y 30 % en peso de acrilato de n-butilo (Ejemplo V3). El ejemplo V3 representa en el presente proceso un ejemplo de comparación. Mientras que el copolímero según el ejemplo 1 tienen una  $T_g$  de 6,8°C y el copolímero en el Ejemplo 2 tiene una  $T_g$  de 27,2°C, el copolímero según el Ejemplo V3 tienen una  $T_g$  de 64,2°C. El proceso se realiza a 19°C de tal modo que la  $T_g$  del copolímeros según el Ejemplo V3 se encuentra por fuera del rango reivindicado.

40 La preparación de los látex que contienen los copolímeros mencionados se efectúa de acuerdo con métodos usuales conocidos por el experto en la materia. En tal caso, usualmente se obtiene un látex polimérico con u contenidos de copolímero de estireno/acrilato de n-butilo de > 30 % en peso, el cual se diluye a continuación con agua a la concentración deseada.

45 Como polímero soluble en agua se emplea poli(alcohol vinílico) (PVA) con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 145000 g/mol, el cual se hidroliza hasta un 99 % (MOWIOLR28 - 99 de Kuraray Specialities Europe KSE).

La preparación de dispersiones coloidales empleadas para electrohilado se efectúa mezclando un látex que contiene copolímero de estireno/acrilato de n-butilo con agua. El contenido de sólido de la dispersión a hilarse es de 19,4 % en peso. Al látex polimérico se adiciona el alcohol polivinílico previamente mencionado, en solución acuosa (al 10 % en peso), de tal modo que la dispersión coloidal a hilarse contiene cerca de 4,8 % en peso de PVA y la proporción

de peso entre el copolímero de estireno/acrilato de n-butilo y el poli(alcohol vinílico) (PVA) en la mezcla es de aproximadamente 80 : 20.

En un ensayo de comparación se hilaba una dispersión coloidal correspondiente a base de poliestireno ( $T_g = 107^\circ\text{C}$ ) (Ejemplo V4).

5 1.2 Dispersiones de ejemplo

En la tabla 1 se resumen las dispersiones coloidales a hilarse:

| Ejemplo          | Cantidad de copolímero <sup>2)</sup> | Cantidad de PVA <sup>2)</sup> [% en peso] | $T_g$ [ $^\circ\text{C}$ ] <sup>3)</sup> |
|------------------|--------------------------------------|---|--|
| 1                | 19,4 % en peso                       | 4,8 % en peso                             | 6,8 $^\circ\text{C}$                     |
| 2                | 19,4 % en peso                       | 4,8 % en peso                             | 27,2 $^\circ\text{C}$                    |
| V3 <sup>1)</sup> | 19,4 % en peso                       | 4,8 % en peso                             | 64,2 $^\circ\text{C}$                    |
| V4 <sup>1)</sup> | 17,9                                 | 4,5                                       | 107 $^\circ\text{C}$                     |

1) Comparación  
 2) copolímero de estireno/ acrilato de n-butilo según los ejemplos 1, 2, V3 y poliestireno según el ejemplo V4 respecto del peso total de la dispersión  
 3) El E-módulo se midió por medio de un "Minimat microtensile tester" (Polymer Laboratories Ltd., UK) en muestras de 10 mm de longitud y una distancia de 5 mm a temperatura ambiente con una velocidad de 0,2 mm/min.

2. Electrohilado de las dispersiones preparadas

10 Las dispersiones coloidales preparadas 1, 2, V3 y V4 según el número 1 se electrohilan en el dispositivo representado en la Fig. 1.

La dispersión en este caso se transporta a una temperatura de 19 $^\circ\text{C}$  a través de una jeringa 3 provista con una boquilla capilar 2 en su punta con un diámetro interno de 0,3 mm con un avance de muestra de 0,5 ml/h, en cuyo caso la distancia de los electrodos 2, 5 es de 200 mm y entre los electrodos se aplica un voltaje de 30 kV. Las fibras obtenidas se tratan con agua durante 17 horas a temperatura ambiente para retirar el polímero soluble en agua.

15 En la Fig. 2 se representan las imágenes del microscopio electrónico de barrido de las fibras producidas a partir de las dispersiones coloidales 1 (izquierda, Fig. 2a), 2 (centro, Fig. 2b) y V3 (derecha, Fig. 2c).

20 Tal como resulta evidente de la Fig. 2, al emplear los copolímeros que tienen una  $T_g$  en un rango de máximo 15 $^\circ\text{C}$  por encima a máximo 15 $^\circ\text{C}$  por debajo de la temperatura de proceso, se obtienen fibras poliméricas más homogéneas (Fig. 2a, Fig. 2b) que al usar copolímeros, cuya  $T_g$  se encuentre por fuera del rango mencionado (Fig. 2c).

El E-módulo de las fibras de la invención según el ejemplo 1 es de 9 MPa, mientras que el E-módulo de las fibras según el ejemplo V4 es de 1,2 MPa. Las fibras de la invención se distinguen de esta manera por una alta elasticidad.

Lista de números de referencia

- 1 Fuente de voltaje
- 25 2 Boquilla capilar
- 3 Jeringa
- 4 Dispersión coloidal
- 5 Contra-electrodos
- 6 Formación de fibras
- 30 7 Tapiz de fibras

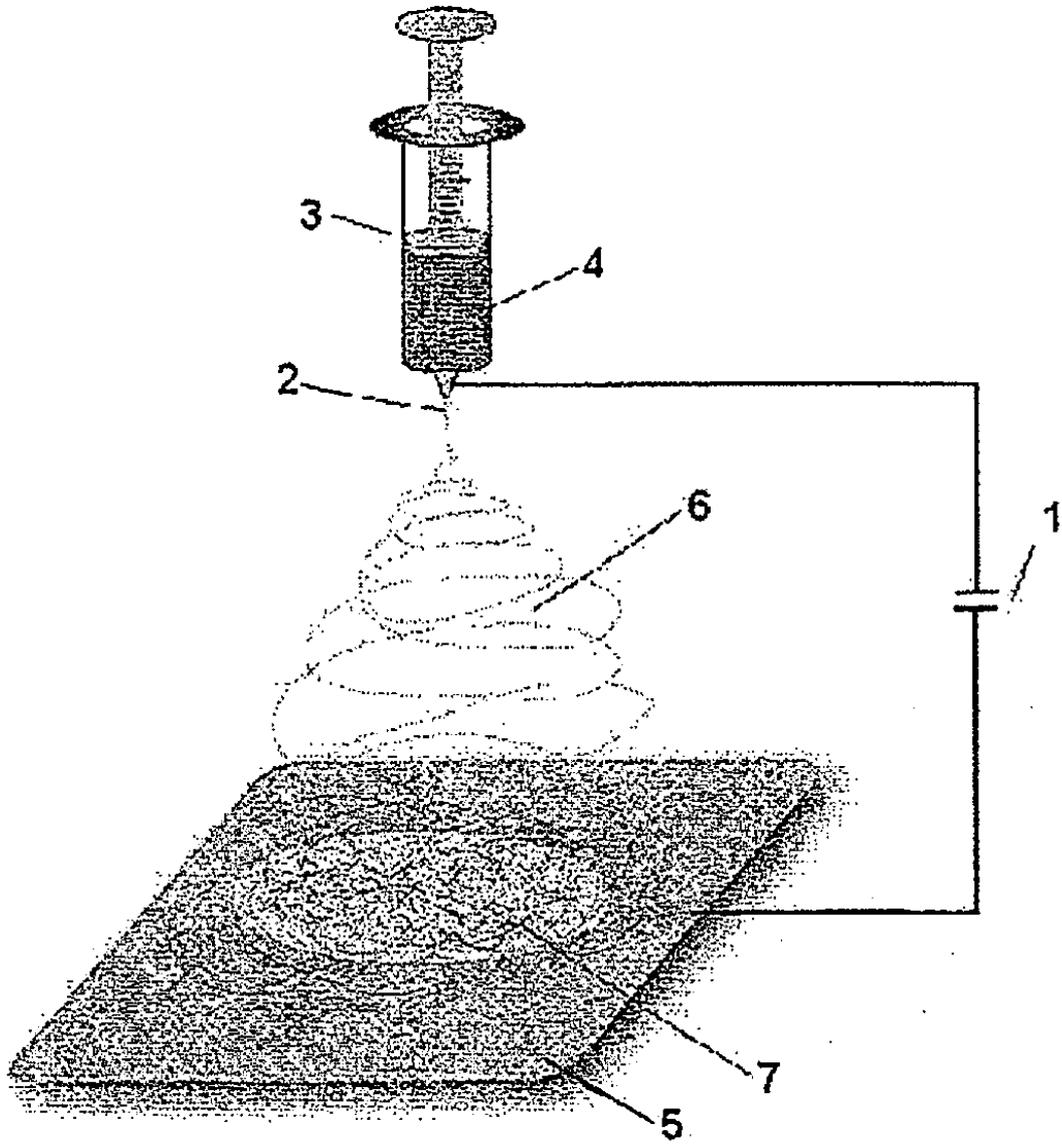
## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la producción de fibras poliméricas, en cuyo caso una dispersión coloidal de al menos un polímero esencialmente insoluble en agua en un medio acuoso se electrohila a una temperatura de proceso de 5 a 90°C, caracterizado porque el al menos un polímero esencialmente insoluble en agua tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$ , medida por medio de DSC que se encuentra en un rango de máximo 15°C por encima a máximo 15°C por debajo de la temperatura de proceso.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el al menos un polímero esencialmente insoluble en agua tiene una  $T_g$  en un rango de al menos -10°C a máximo 105°C, en cuyo caso la  $T_g$  del polímero se encuentra en un rango de máximo 15°C por encima a máximo 15°C por debajo de la temperatura de proceso.
- 10 3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el al menos un polímero esencialmente insoluble en agua se selecciona del grupo compuesto de homo- y copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo, homo- y copolímeros de acrilatos de alquilo, homo- y copolímeros de metacrilatos de alquilo, homo- y copolímeros de  $\alpha$ -olefinas, homo- y copolímeros de dienos alifáticos, homo y copolímeros de haluros de vinilo, homo- y copolímeros de acetatos de vinilo, homo- y copolímeros de acrilonitrilos, homo- y copolímeros de uretanos, homo- y copolímeros de vinilamidas y copolímeros compuestos de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados.
- 15 4. Proceso según la reivindicación 3, caracterizado porque el al menos un polímero esencialmente insoluble en agua se selecciona de copolímeros de estireno/acrilato de alquilo y copolímeros de estireno/metacrilato de alquilo.
- 20 5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el al menos un polímero esencialmente insoluble en agua se emplea en la dispersión coloidal en forma no reticulada, parcialmente reticulada o completamente reticulada.
6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el diámetro por medio en peso de partícula del al menos un polímero esencialmente insoluble en agua está entre 1 nm y 2,5  $\mu$ m.
- 25 7. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la dispersión coloidal contiene adicionalmente al menos un polímero soluble en agua con una solubilidad en agua de al menos 0,1 % en peso.
8. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque el polímero soluble en agua se selecciona del grupo compuesto de homopolímeros, copolímeros, copolímeros injertados, polímeros estrella, polímeros altamente ramificados y dendrímeros.
- 30 9. Proceso según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque el polímero soluble en agua se selecciona del grupo compuesto de poli(alcohol vinílico), polivinilformamida, polivinilamina, poli(ácido carboxílico, poliacrilamida, poli(ácido itacónico), poli(acrilato de 2-hidroxietilo), poli(N-isopropilacrilamida), poli(ácido sulfónico), polimetacrilamida, poli(óxidos de alquileo); poli-N-vinilpirrolidona; hidroximetilcelulosas; hidroxietilcelulosas; hidroxipropilcelulosas; carboximetilcelulosas; ácidos maleicos; alginatos; colágenos; gelatinas, poli(etilenimina), poli(ácido estirensulfónico); combinaciones compuestas de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados, copolímeros compuestos de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados, copolímeros injertados compuestos de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados, polímeros estrella compuestos de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados, polímeros altamente ramificados compuestos de dos o más unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados y dendrímeros compuestos de dos o más de las unidades monoméricas que forman los polímeros previamente mencionados.
- 35 40 10. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el contenido de sólidos de la dispersión coloidal, respecto del peso total de la dispersión, es de 5 a 60 % en peso, preferible de 10 a 50 % en peso, particularmente preferible de 10 a 40 % en peso.
- 45 11. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la dispersión coloidal contiene, respecto del peso total de la dispersión, es de 0 a 25 % en peso, preferible de 0,5 a 20 % en peso y particularmente preferible de 1 a 15 % en peso de un polímero soluble en agua.
12. Una fibra que puede obtenerse mediante un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Fibra según la reivindicación 12, caracterizada porque tiene un diámetro de 10 nm a 50  $\mu$ m, preferible de 50 nm a 2  $\mu$ m y particularmente preferible de 100 nm a 1  $\mu$ m.

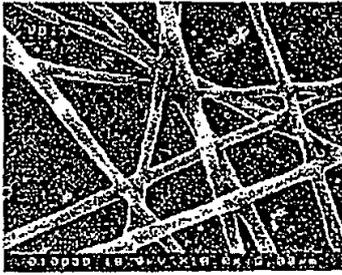
14. Fibra según la reivindicación 12 o 13, caracterizada porque tiene una longitud de al menos 50  $\mu\text{m}$ .

15. Telas textiles que contienen fibras según una de las reivindicaciones 12 a 14.

5 16. utilización de fibras según una de las reivindicaciones 12 a 14 o de telas textiles según la reivindicación 15 para el empleo en las siguientes aplicaciones: filtros, o partes de filtro, *non-wovens* (no tejidos), materiales de fieltro, textiles industriales o domésticos o componentes o recubrimientos de tales textiles, textiles medicinales, recubrimientos o componentes de empaques, para emplearse en la curación de heridas o como recubrimiento de  
10 heridas, para el transporte o para la liberación de sustancias activas o sustancias de efecto, vehículos de cultivo celular, soportes de catalizador, sensores, o sus componentes, sordinas acústicas, precursores para la producción de otras fibras, así como capas continuas, como aditivos para polímeros, recubrimientos para el mejoramiento de la háptica, de las propiedades ópticas y de la apariencia, preparación de membranas, así como adsorbentes y absorbentes de medios sólidos, líquidos y gaseosos.



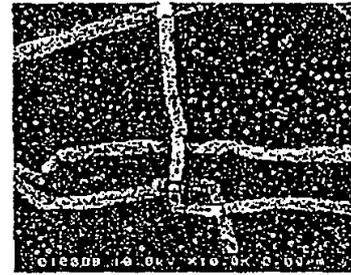
**Fig. 1**



**Fig. 2a**



**Fig. 2b**



**Fig. 2c**