

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 087**

51 Int. Cl.:

D01F 11/00 (2006.01)
D06M 14/26 (2006.01)
D06M 14/28 (2006.01)
D06M 10/00 (2006.01)
D06M 10/02 (2006.01)
D06M 14/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2009 E 09762889 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2291559**

54 Título: **Revestimiento acomodable de fibras poliméricas sobre sustratos no tejidos**

30 Prioridad:

10.06.2008 US 60196 P

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

19.04.2016

73 Titular/es:

**PATHOGEN REMOVAL AND DIAGNOSTIC
TECHNOLOGIES INC. (50.0%)
Tenth Floor - One Rodney Square, Tenth and
King Street
Wilmington, DE 19801, US y
NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ZHENG, YONG;
CHOWDHURY, SUMANA ROY;
GURGEL, PATRICK VASCONCELOS;
LIU, HAIYAN y
CARBONELL, RUBEN G.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 567 087 T3

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

DESCRIPCIÓN

Revestimiento acomodable de fibras poliméricas sobre sustratos no tejidos

5 La presente solicitud de patente reivindica la prioridad de la solicitud de patente de los EE.UU. Nº. 61/060.196 que se presentó el 10 de Junio de 2008 y que se incorpora a ella por su referencia

CAMPO DEL INVENTO

10 El presente invento describe un nuevo procedimiento para el revestimiento acomodable de fibras poliméricas sobre sustratos no tejidos. Específicamente, el procedimiento se basa en la modificación de las superficies de fibras poliméricas por control del grado de ataque químico y de oxidación, que mejora la adhesión de los agentes iniciadores a la superficie y facilita el subsiguiente injerto acomodable de un polímero. El invento incluye además los sustratos no tejidos que se han producido por medio de este procedimiento.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

15 La patente de los EE.UU. 5.871.823 [de Anders, Hoecker, Klee y Lorenz] [1] informa sobre el uso de luz UV (ultravioleta) en el intervalo de longitudes de onda de 125-310 nm para activar a unas superficies poliméricas en la presencia de oxígeno con una presión parcial de 2×10^{-5} a 2×10^{-2} bares. La superficie activada es subsiguientemente injertada. Sin embargo, esta patente está limitada al uso de unos hidroperóxidos superficiales que se han obtenido a partir de una activación por UV para iniciar un injerto.

20 La patente de los EE.UU. 5.629.084 (de Moya y Wilson) [4] divulga una membrana porosa de material compuesto, que se ha formado a partir de un sustrato polimérico poroso y de un segundo polímero que ha sido reticulado por calor y radiación UV. La modificación del segundo polímero se efectúa sobre toda la superficie, y se consigue poniendo a una membrana en contacto con una segunda solución polimérica y con un agente iniciador y exponiendo a la totalidad a una radiación UV o a calor suave con el fin de reticular a un segundo polímero sobre la superficie del sustrato. Este esquema puede ser clasificado en la categoría de técnica de "injertar en", en donde la adsorción de un segundo polímero a la superficie de las fibras es la etapa crítica.

25 El injerto iniciado por UV se ejecuta generalmente exponiendo al sustrato a luz UV en el seno de unas soluciones de monómeros. Éste puede tener lugar en el intervalo de 100-450 nm para una diversidad de moléculas. La patente de los EE.UU. 5.871.823 [de Anders, Hoecker, Klee y Lorenz] [1] informó sobre el uso de una preferida longitud de onda de UV situada en el intervalo de 290-320 nm. El documento PCT/WO /02/28947 A1 [de Belfort, Crivello y Pieracci] [5] informó sobre el uso de unas longitudes de onda de UV situadas en el intervalo de 280-300 nm. Estos inventos no se refieren al uso de un agente fotosensibilizador en el procedimiento de injerto.

30 Por añadidura, la patente de los EE.UU. 5.468.390 [de Crivello, Belfort y Yamagishi] [6] divulga un procedimiento para modificar membranas porosas de polisulfonas sin agentes fotosensibilizadores. Como resultado de ello, solamente la superficie externa de las membranas descritas en esta referencia fue modificada por medio del tratamiento. Las membranas de polisulfonas no pueden ser rehumedecidas después de haber secado.

35 La patente de los EE.UU. 5.883.150 [de Charkaudian] [7] informa de que el hecho de implantar un agente fotosensibilizador dentro del entramado principal de la membrana de polisulfonas da como resultado unas mejores propiedades de humectación. No obstante, es difícil que la mayor parte de estos agentes fotosensibilizadores implantados sobrevivan frente a las condiciones de altas temperaturas que generalmente se usan para el tratamiento de polímeros. Por ejemplo, la producción de fibras o telas no tejidas con procedimientos de soplado de masas fundidas requiere unas temperaturas situadas por encima de 120°C.

40 En resumen, aunque unos métodos de modificación de superficies, tales como los que se han descrito más arriba, pueden generar algunos revestimientos sobre la superficie fibrosa de bandas continuas o esterillas de telas no tejidas de fibras, un revestimiento acomodable no puede ser asegurado por estos métodos puesto que ellos no proporcionan los necesarios medios ni para superar las posibles diferencias entre las energías superficiales del polímero del sustrato y del segundo polímero, ni para generar una superficie con un agente iniciador de alta densidad.

45 Por lo tanto, se desea disponer de un método para la modificación de superficies que pueda garantizar un revestimiento acomodable para una amplia gama de fibras poliméricas. También se desea que este método sea robusto y fácil de aumentar a escala. El presente invento procura satisfacer estas necesidades y otras relacionadas con ellas.

SUMARIO DEL INVENTO

Este invento describe un procedimiento para modificar fibras poliméricas y bandas continuas o esterillas no tejidas de fibras para conseguir por injerto un revestimiento acomodable a base de un diferente segundo polímero sobre la superficie de las fibras. El concepto de "revestimiento acomodable" se refiere a un revestimiento que se acomoda a la curvatura de las formas cilíndricas o irregulares de las fibras, consiguiendo de esta manera un pleno cubrimiento de las fibras por un uniforme espesor del polímero injertado. Se requieren revestimientos acomodables para unas aplicaciones a sistemas no tejidos que necesitan un completo control de las propiedades de las superficies, tales como las aplicaciones a diagnósticos, separaciones y otras aplicaciones en donde las esterillas han de ser expuestas a unas complejas mezclas.

La meta del presente invento es modificar unas superficies de fibras poliméricas controlando el grado de ataque químico y de oxidación, que mejore significativamente la adhesión de los agentes iniciadores a las superficies, y de esta manera facilite el subsiguiente injerto de un polímero acomodable. Las superficies modificadas de las fibras prestan a la superficie nuevas funcionalidades, tales como aumentar la hidrofilia, fijar ligandos o cambiar la energía superficial.

El presente invento proporciona una vía alternativa a la de usar una activación por UV para iniciar el injerto, que se aparte de la descrita en la técnica anterior. Aunque el actual invento se atiene a la utilización de rayos UV como un método para tratar previamente a substratos poliméricos, él depende de un diferente efecto de irradiación con rayos UV. Es bien sabido que los rayos UV, en ciertas longitudes de onda y en combinación con el ozono, pueden atacar químicamente y oxidar a las superficies de los polímeros, conduciendo a una más alta aspereza superficial y a unas más altas concentraciones de grupos hidroxilo y carbonilo [2, 3]. El presente invento capitaliza este efecto con el fin de obtener una adsorción aumentada de los agentes iniciadores y un mejor contacto entre la superficie de las fibras poliméricas y el monómero procedente de la solución para conseguir un revestimiento acomodable. De manera ventajosa, el invento no se atiene a un hidroperóxido para el subsiguiente injerto. No es necesario un suministro externo de ozono, puesto que el ozono puede ser generado en el aire por los UV en la misma región de longitudes de onda que se usa para realizar un ataque químico.

En vez de usar un método de "injertar en", como los que se conocen en la técnica, el presente invento es un método de "injertar desde", mediante el cual unos injertos poliméricos se hacen crecer desde la superficie del sustrato en una solución de un monómero y de un agente iniciador. Tal como lo mostrarán los ejemplos, sin un apropiado tratamiento previo es imposible obtener un injerto acomodable sobre ciertos tipos de fibras poliméricas, tales como las de poliolefinas. Esto es debido a la falta de concordancia de las energías superficiales entre el polímero del sustrato y el segundo polímero.

En contraste adicional con lo que se ha enseñado por la técnica anterior, se ha encontrado que, con el fin de conseguir un cubrimiento acomodable de alta densidad sobre unas fibras de poliolefinas, es indispensable la presencia de un agente fotosensibilizador o de unos agentes iniciadores descomponibles térmicamente, puesto que el invento se enfoca sobre unos materiales no tejidos poliméricos que no son fotoactivos. Por otra parte, se ha observado que los compuestos peroxídicos y los radicales generados a partir de la etapa de tratamiento previo están lejos de ser suficientes para conseguir un revestimiento acomodable. Por lo tanto, una combinación de un agente fotosensibilizador y de un monómero es necesaria para esta finalidad. Sin embargo, al contrario que en la técnica anterior, el agente fotosensibilizador es aplicado solamente en el disolvente del monómero a la temperatura ambiente, que impide que éste se descomponga.

Otros/as objetos, ventajas y características del presente invento se volverán evidentes después de haber leído la siguiente descripción no restrictiva de formas de realización del mismo, que se dan solamente por vía de ejemplo con referencia a los dibujos anejos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1 -- Fibras de telas no tejidas de un polipropileno (PP) antes y después de haber injertado: A) Fibras de una tela no tejida de un PP original; B) Superficie de una única fibra de tela no tejida de un PP original; C) Tela no tejida de un PP injertado, antes de lavar; D) Superficie de una única fibra de tela no tejida de un PP, antes de lavar; E) Tela no tejida injertada después de haber lavado; y F) Superficie de una única fibra de una tela no tejida de un PP después de haber lavado.

Figura 2 -- Secciones transversales de fibras de una tela no tejida de unos PP antes y después de haber injertado: A) Fibras de una tela no tejida de un PP original; B) Sección transversal de una única fibra una

tela no tejida de un PP original; C) Fibras de una tela no tejida de un PP injertado; y D) Sección transversal de una única fibra de una tela no tejida de un PP injertado.

5 **Figura 3** -- FTIR [Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier] de un PP original, de un PP previamente tratado con UV, de un poli(metacrilato de glicidilo) (PGMA) puro y de un PP injertado con PGMA.

Figura 4 -- Fibras de una tela no tejida de un PP injertado con I:M = 1:5: A) Fibras de una tela no tejida de un PP injertado; B) superficie de una única fibra de una tela no tejida de un PP injertado; C) Sección transversal de fibras de una tela no tejida de un PP; y D) Sección transversal de una única fibra de una tela no tejida de un PP injertado.

10 **Figura 5** -- Imágenes obtenidas con un SEM [microscopio electrónico de barrido] de fibras de un PP injertado con PGMA después de 0-30 minutos de tratamientos con UV/O: A) Cero (0) minutos; B) Cinco (5) minutos; C) Quince (15) minutos; y D) Treinta (30) minutos.

15 **Figura 6** -- Imágenes obtenidas con un SEM de bandas continuas no tejidas de PP injertado con PGMA después de un tratamiento previo durante 0, 15 y 30 minutos y de haber injertado durante los mismos 30 minutos: A) Cero (0) minutos; B) Quince (15) minutos; y C) Treinta (30) minutos.

Figura 7 -- Absorción relativa de benzofenona (BP) en función del tiempo de tratamiento previo con UV, medida con diferentes tiempos de inmersión.

20 **Figura 8** - Comparación de eficiencias de injerto: A) Eficiencia de injerto en función del tiempo de injerto para muestras con diferentes tiempos de tratamiento previo; y B) Eficiencia de injerto en función de la adsorción de BP at diferente injerto tiempos.

Figura 9 -- Influencia de la concentración del monómero y del agente iniciador sobre la eficiencia de injerto.

25 **Figura 10** -- Fibras de una tela no tejida de un nylon antes y después de haber injertado: A) Una única fibra de una tela no tejida de un nylon original; B) Superficie de una única fibra de una tela no tejida de un nylon original; C) Una única fibra de una tela no tejida de un nylon injertado; y D) Superficie de una fibra de una tela no tejida de un nylon injertado.

Figura 11 -- Injerto sobre una banda continua de tela no tejida de PBT con y sin tratamiento previo: A) Tela no tejida de un PBT original; B) Tela no tejida de un PBT Injertado con tratamiento previo; y C) Tela no tejida de un PBT Injertado sin tratamiento previo.

30 **Figura 12** -- Diferencia en el efecto de injerto entre un empapamiento del substrato en BP y un tratamiento previo con UV/O: A) Empapamiento con BP; y B) Tratamiento previo con UV ozono.

Figura 13 -- Transmitancias de luz UV a través del apilamiento de telas no tejidas de un PP seco y del apilamiento de telas no tejidas PP empapado con una solución de un monómero.

Figura 14 -- Transmitancias de luz UV a través de telas no tejidas de unos PP con diferentes tamaños de poros.

35 **Figura 15** -- Variación de la eficiencia de injerto dependiendo del tratamiento previo en función de las posiciones en el interior de las telas no tejidas.

Figura 16 -- Variación de la eficiencia de injerto dependiendo del injerto en función de la posición en el interior de las telas no tejidas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

40 Este invento concierne a un procedimiento para modificar unas fibras de una poliolefina (polipropileno) o sus bandas continuas o esterillas no tejidas para conseguir por injerto un revestimiento acomodable de un segundo polímero diferente sobre la superficie de las fibras. El procedimiento puede también ser aplicado a otras fibras poliméricas,

tales como, sin limitación, las de una celulosa (algodón), una poliamida (nylon), un poli(tereftalato de etileno) (PET), un poli(tereftalato de butileno) (PBT), un poli(fenol formaldehído) (PF), un poli(alcohol vinílico) (PVOH), un poli(cloruro de vinilo) (PVC), unas poliamidas aromáticas (Twaron, Kevlar y Nomex), un poli(acrilonitrilo) (PAN) y un poliuretano (PU), entre otros polímeros. El procedimiento depende de una polimerización por injerto en una superficie de alta densidad del segundo polímero sobre el sustrato fibroso. Un revestimiento acomodable de un segundo polímero sobre la superficie de las fibras siempre se puede garantizar de esta manera puesto que es alto el cubrimiento del injerto sobre la superficie de las fibras y los enlaces químicos que se han formado entre el injerto y el sustrato crean una enorme barrera de energía para impedir que suceda una separación del revestimiento.

El procedimiento comienza exponiendo a las fibras o a su banda continua no tejida a una irradiación con rayos UV en el intervalo entre 150 y 300 nm en aire. Durante la exposición, se genera simultáneamente ozono como un resultado de una exposición del O₂ a una luz UV. El objetivo que está detrás del uso de una irradiación con rayos UV más un tratamiento con ozono en este invento, no es el de generar radicales o peróxidos sobre la superficie de las fibras. En vez de ello, la meta es atacar químicamente a la superficie con el fin de aumentar su aspereza, y simultáneamente aumentar la concentración de hidroxilo y de otros compuestos que contienen oxígeno [2, 3]. El efecto combinado aumenta significativamente la adsorción de los agentes iniciadores en la subsiguiente etapa de injerto. (Véase el Ejemplo 5.)

Las fibras poliméricas pueden tener una superficie lisa o vidriada, que es la consecuencia de las condiciones de producción de las fibras, cuando las masas fundidas poliméricas o la solución pasan a través de una fina tobera a una velocidad muy alta. Una superficie vidriada impide que otras moléculas se fijen a la superficie. Por otro lado, una superficie áspera puede aumentar la adsorción de otras moléculas, tales como las de agentes iniciadores, a la superficie [8-10]. Los agentes iniciadores son unas moléculas que pueden producir radicales libres en condiciones suaves e iniciar las reacciones de polimerización catalizadas por radicales. Las interacciones entre unos grupos polares, tales como hidroxilo y los de otros compuestos que contienen oxígeno, y de los agentes iniciadores, pueden ayudar además a estabilizar la adsorción [11]. Una combinación de una irradiación con rayos UV más un tratamiento con ozono resulta muy eficaz para atacar químicamente sólo a una muy delgada capa de la superficie de las fibras con el fin de aumentar su aspereza y simultáneamente generar grupos hidroxilo y carbonilo.

Después del tratamiento previo, los monómeros funcionales pueden ser injertados en la superficie mediante una polimerización catalizada por radicales libres. Este procedimiento puede usar una polimerización catalizada por radicales e iniciada por rayos UV o una polimerización catalizada por radicales e iniciada térmicamente. Se deberían usar unos agentes fotosensibilizadores y unos agentes iniciadores descomponibles térmicamente en los respectivos procedimientos. Los agentes fotosensibilizadores incluyen benzofenona, antraquinona, naftoquinona o cualquier compuesto que implique una abstracción de hidrógeno para efectuar la iniciación. Los agentes iniciadores descomponibles térmicamente incluyen unos compuestos azoicos o compuestos peroxídicos. La concentración de monómeros está situada en el intervalo de 1 a 20 %. La concentración de los agentes iniciadores está situada en el intervalo de 0,5 a 7 %. Se pueden usar ciertos alcoholes e hidrocarburos como disolventes. El injerto se lleva a cabo durante un periodo de tiempo comprendido entre aproximadamente 1 y 120 minutos.

Dependiendo de las esperadas funcionalidades, se puede seleccionar para injertar una diversidad de monómeros del tipo de acrilatos, por ejemplo, el metacrilato de 2-hidroxil-etilo, la acrilamida, el ácido acrílico, el acrilonitrilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato de glicidilo y unos similares derivados de acrilatos. Por añadidura, se puede usar para injertar cualquier monómero que pueda ser polimerizado mediante una polimerización catalizada por radicales.

Una irradiación continua con rayos UV de 300-450 nm se requiere para un injerto iniciado por rayos UV. Un sustrato previamente tratado que ha sido empapado previamente con la solución de un monómero y un agente fotosensibilizador se introduce entre dos delgadas placas de vidrio (o en una geometría confinada) y se expone a rayos UV durante un determinado período de tiempo. Una geometría confinada, que forma una fase de vapor saturado cerca de la superficie del sustrato, tiene la ventaja de impedir una rápida pérdida de disolvente. La geometría confinada también reduce al mínimo la cantidad de la solución para injertar y permite la ausencia de un proceso de desgasificación y de protección con un gas inerte. Antes del uso, las placas de vidrio pueden ser previamente tratadas con unos agentes de desmoldeo, por ejemplo Frekote®.

El proceso de injerto se puede ejecutar a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada, pero que está muy por debajo de la temperatura de ebullición de la solución de monómero. Es necesario un enfriamiento cuando el disolvente se evapora demasiado rápidamente.

Se requiere una elevada temperatura para injertar de una manera iniciada térmicamente, en donde los agentes iniciadores pueden descomponerse eficientemente. Se pueden usar también las mismas geometrías confinadas.

Después de haber injertado, los sustratos se lavan con unos apropiados disolventes para extraer los monómeros que no hayan reaccionado y los homopolímeros que no se hayan fijado. El agua es un buen disolvente para los

monómeros y homopolímeros que son solubles en condiciones acuosas. De lo contrario, la extracción se puede realizar por medio de alcoholes o de hidrocarburos, o con cualquier otro apropiado disolvente.

EJEMPLO 1

5 Una muestra de una tela no tejida de un polipropileno (PP) que tenía un espesor de 250 μm y unas dimensiones de 2×4 cm fue expuesta a una irradiación con rayos UV de 150 a 300 nm (UV/O) y a una intensidad de 50 mw/cm^2 durante 15 minutos. Luego el sustrato fue empapado con una mezcla de 20 % de metacrilato de glicidilo y benzofenona (Iniciador:Monómero o I:M = 1:25) en solución en butanol. El sustrato fue emparedado entre dos cubreobjetos de vidrio revestidos con Frekote®, y luego expuesto a irradiación con rayos UV de 300 a 450 nm y a una intensidad de 5 mw/cm^2 durante 15 minutos para injertar. El sustrato no tejido injertado fue luego lavado por
10 tratamiento con ultrasonidos en THF y metanol para retirar los compuestos que no hayan reaccionado y que no se hayan fijado.

Las Figuras 1A) y B) muestran la banda continua no tejida y la fibra de un PP original. La superficie de la fibra de un PP original está cubierta con grietas como resultado del procedimiento de soplado de masas fundidas. Las Figuras 1C) y D) muestran la banda continua no tejida y la fibra después de haber injertado, pero antes de lavar. Se forman sobre las fibras unos revestimientos muy lisos. Sin embargo, estos revestimientos no son permanentes. Las Figuras 1E) y F) muestran la banda continua no tejida y la fibra después de haber lavado. Un grueso revestimiento de un poli(metacrilato de glicidilo (PGMA) de alta densidad está fijado covalentemente a la superficie de la fibra. La estructura porosa de la banda continua no ha sido cambiada.

20 Las Figuras 2A) y B) muestran las secciones transversales de la banda continua no tejida y la fibra de un PP original. Las Figuras 2C) y D) muestran las secciones transversales después de haber injertado. Tal y como se puede ver, el injerto es muy acomodado a las fibras cilíndricas e incluso conformadas irregularmente. El espesor es difícil de medir debido al bajo contraste entre el revestimiento y la fibra. Se estima que tiene un valor entre aproximadamente 100 y 200 nm.

La Figura 3 muestra los espectros de FTIR de un PP original, de un PP previamente tratado con rayos UV, de un PGMA puro y de un PP injertado con PGMA. El pico característico a 1.720 cm^{-1} en el material no tejido injertado es una clara evidencia de que se ha injertado con PGMA.

EJEMPLO 2

Los resultados de injertar, que se muestran en la Figura 4, se obtuvieron a partir del mismo procedimiento que produjo las Figuras 1E) y F) en el Ejemplo 1, exceptuando que en el Ejemplo 2 la relación de la benzofenona al monómero (I:M) fue de 1:5. Los resultados mostrados en la Figura 4 indican con claridad que esta técnica puede cambiar la morfología del revestimiento desde muy tosca a muy lisa, simplemente ajustando la relación de la benzofenona al monómero.

EJEMPLO 3

40 Cuatro muestras de una tela no tejida de un polipropileno que tenía un espesor de 250 μm y unas dimensiones de 2×4 cm fueron expuestas a una irradiación con rayos UV de 150 a 300 nm y a una intensidad de 50 mw/cm^2 durante 0, 5, 15 y 30 minutos, respectivamente. Las muestras previamente tratadas fueron luego injertadas con PGMA de la misma manera que en el Ejemplo 1. La Figura 5 indica que tanto la densidad como la acomodación del injerto con PGMA aumentan con el tiempo del tratamiento con UV/O.

EJEMPLO 4

45 Tres muestras de una tela no tejida de un polipropileno que tenía un espesor de 250 μm y unas dimensiones de 2×4 cm fueron expuestas a una irradiación con rayos UV de 150 a 300 nm y a una intensidad de 50 mw/cm^2 durante 0, 15 y 30 minutos, respectivamente. Las muestras previamente tratadas fueron luego injertadas con PGMA de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que el tiempo de injerto fue de 30 minutos para este ejemplo. Se obtuvo aproximadamente doble cantidad de injerto que la correspondiente a 15 minutos. Sin embargo, un aumento en la eficiencia de injerto no necesariamente aumenta la acomodación del injerto. En la Figura 6, sin ningún tratamiento previo, el injerto no es acomodado a las fibras, lo que contrasta con un injerto acomodado obtenido
50 después de un tratamiento previo durante 15 minutos y 30 minutos.

EJEMPLO 5

La adsorción de benzofenona sobre la superficie de las fibras de PP en función del tiempo de tratamiento previo con UV/O se midió por el siguiente procedimiento. Las muestras, en primer lugar, fueron tratadas previamente durante los períodos de tiempo designados. Luego, ellas fueron sumergidas dentro de una solución al 1,3 % (p/p) de benzofenona en butanol en ausencia de una irradiación con rayos UV. La concentración de benzofenona fue la misma que la que se usó en la solución para injertar al 20 %, y los tiempos de inmersión fueron de 1, 10, 15 y 30 minutos. Después de una inmersión, las muestras se sacaron, se prensaron duramente entre dos toallitas de papel (Wypall®.X60, Kimberley Clark) para retirar la solución que había sido atrapada en los poros, se secaron en aire y se analizaron por FTIR-ATR.

En la Figura 7, los valores de la adsorción relativa de BP se representan gráficamente en función del tiempo de tratamiento previo. El error típico se estimó a partir de los datos medidos en diferentes puntos en la misma muestra. Las curvas de adsorción indican con claridad que la adsorción de BP aumenta con el tiempo de tratamiento previo con UV/O. Esto puede ser explicado como el resultado de la aspereza y la concentración de grupos hidroxilo aumentadas desde el tratamiento previo. Más aún, independientemente de los diversos tiempos de inmersión, las curvas de adsorción se colapsan para dar una única curva dentro del error experimental. Esto implica que después de haberse puesto en contacto con la solución de BP, se estableció rápidamente un equilibrio de BP entre la solución y la superficie de las fibras.

Puesto que la densidad de injerto depende de la densidad del agente iniciador en un sustrato, una tela no tejida de PP previamente tratada con UV/O conduce a una acomodación profundamente aumentada del injerto.

EJEMPLO 6

Unas muestras de una tela no tejida de un polipropileno (PP) que tenía un espesor de 250 μm y unas dimensiones de 2×4 cm fueron expuestas a una irradiación con rayos UV de 150 a 300 nm (UV/O) y a una intensidad de 50 mw/cm^2 durante 0 a 15 minutos. Las muestras fueron luego empapadas con una mezcla de 20 % de metacrilato de glicidilo y benzofenona (Iniciador:Monómero o I:M = 1:25) en solución en butanol, emparedadas entre dos cubreobjetos de vidrio revestidos con Frekote®, y luego expuestas a una irradiación con rayos UV de 300 a 450 nm y a una intensidad de 5 mw/cm^2 para injertar durante diversos períodos de tiempo. El sustrato no tejido injertado fue lavado por tratamiento con ultrasonidos en THF y metanol para retirar los compuestos que no hayan reaccionado y que no se hayan fijado

La Figura 8A) muestra que la velocidad de injerto aumenta con el tiempo de tratamiento previo. Los aumentos son debidos a la densidad del agente iniciador o a la adsorción de benzofenona sobre la superficie de las fibras, que aumenta con el tiempo de tratamiento previo. Una alta densidad del agente iniciador conduce a más sitios de injerto sobre la superficie. Por lo tanto, la velocidad de injerto global es más alta. Es también interesante señalar que todas las muestras presentan un período de tiempo de retraso de ~ 5 minutos. Este período de tiempo de retraso procede presumiblemente del oxígeno atrapado en el sistema que puede retrasar la puesta en marcha del proceso de injerto. Por añadidura, las curvas para unos tratamientos previos durante 10 y 15 minutos se solapan una con otra. Esto sugiere que ellas tienen similares velocidades de injerto a pesar de su diferencia en cuanto a la densidad del agente iniciador. Se ha establecido la hipótesis de que no todos los agentes iniciadores que están presentes sobre la superficie se usan para iniciar un proceso de injerto puesto que ellos son inhibidos por efectos estéricos procedentes de injertos contiguos [12]. Por lo tanto, existe una densidad de tope del agente iniciador, y la velocidad de injerto aumenta poco más allá de esa densidad.

La Figura 8B) muestra unas eficiencias de injerto medidas en tiempos de injerto constantes en función de la adsorción de BP. Las eficiencias de injerto muestran una fuerte dependencia con respecto de bajas densidades del agente iniciador, pero una débil dependencia con respecto de altas densidades del agente iniciador. La densidad de tope está situada alrededor de una adsorción relativa de BP de 0,08.

EJEMPLO 7

Unas muestras de una tela no tejida de un polipropileno (PP) que tenía un espesor de 250 μm y unas dimensiones de 2×4 cm fueron expuestas a una irradiación con rayos UV de 150 a 300 nm (UV/O) y a una intensidad de 50 mw/cm^2 durante 0 a 15 minutos. Las muestras fueron luego empapadas con una mezcla de 10, 15 o 20 % de metacrilato de glicidilo y benzofenona (Iniciador:Monómero o I:M = de 0 a 1:4) en solución en butanol, emparedadas entre dos cubreobjetos de vidrio revestidos con Frekote®, y luego expuestas a una irradiación con rayos UV de 300 a 450 nm y a una intensidad de 5 mw/cm^2 para injertar durante diversos períodos de tiempo. El sustrato no tejido injertado fue lavado por tratamiento con ultrasonidos en THF y metanol para retirar los compuestos que no hayan reaccionado y que no se hayan fijado.

Se representan gráficamente las eficiencias de Injerto con tres concentraciones del monómero. Para cada concentración, la relación entre el agente iniciador y el monómero se hizo variar desde 0 hasta 24 %. Como se muestra en la Figura 9, la eficiencia de injerto aumenta rápidamente con unas bajas relaciones del agente iniciador al monómero (I : M) para las tres concentraciones del monómero. Cuando la relación está por encima de 2 %, la eficiencia de injerto alcanza una meseta. La independencia de la eficiencia de injerto con respecto al agente iniciador es debida al hecho de que la densidad del agente iniciador sobre la superficie de las fibras para estas concentraciones del agente iniciador ya está por encima la densidad de tope de BP. Un aumento adicional de la cantidad del agente iniciador induce un pequeño cambio en la eficiencia de injerto.

EJEMPLO 8

Una muestra de una tela no tejida de un nylon-6, 6 que tenía un espesor de 140 μm y unas dimensiones de 2 \times 4 cm fue expuesta a una irradiación con rayos UV de 150 a 300 nm y a una intensidad de 50 mW/cm^2 durante 15 minutos (UV/O). El sustrato fue luego empapado con 20 % de metacrilato de glicidilo y 1,3% solución de benzofenona con butanol como disolvente. El sustrato fue emparedado entre dos cubreobjetos de vidrio revestidos con Frekote®, y luego expuesto a una radiación de UV de 300 a 450 nm y a una intensidad de 5 mW/cm^2 durante 15 minutos. El sustrato no tejido injertado fue lavado por tratamiento con ultrasonidos en THF y metanol para retirar los compuestos que no hayan reaccionado y que no se hayan fijado. La Figura 10 muestra que se ha formado un injerto acomodable sobre la fibra de nylon. Incluso aunque la energía superficial del nylon es muy diferente de la del PP, la misma técnica puede generar un injerto acomodable para ambos materiales.

EJEMPLO 9

Una muestra de una tela no tejida de un poli(tereftalato de butileno) (PBT) que tenía un espesor de 160 μm y unas dimensiones de 2 \times 4 cm fue expuesta a una irradiación con rayos UV de 150 a 300 nm y a una intensidad de 50 mW/cm^2 durante 15 minutos. Otra muestra no fue tratada previamente de ninguna manera. Ambos sustratos fueron luego empapados con 20 % de metacrilato de glicidilo y benzofenona (I:M = 1:25) en solución en butanol. El sustrato fue emparedado entre dos cubreobjetos de vidrio revestidos con Frekote®, y luego expuesto a una radiación de UV de 300 a 450 nm y a una intensidad de 4 mW/cm^2 durante 15 minutos. El sustrato no tejido injertado fue lavado por tratamiento con ultrasonidos en THF y metanol para retirar los compuestos que no hayan reaccionado y que no se hayan fijado. La Figura 11 muestra que las fibras de PBT en la tela no tejida han sido injertadas con un injerto de PGMA de alta densidad y acomodable. Sin el tratamiento previo, un injerto acomodable se puede formar todavía sobre las fibras de PBT. Esto se debe al hecho de que el PBT es más polar que el PP, y unas interacciones de dipolo-dipolo entre la benzofenona y el PBT mejoran su adsorción. Como resultado de ello, se puede obtener una alta densidad de agente iniciador incluso sin ningún tratamiento previo.

EJEMPLO 10

Una muestra de una tela no tejida de un polipropileno que tenía un espesor de 250 μm y unas dimensiones de 2 \times 4 cm fue empapada en benzofenona 100 mM (~2 %) en metanol durante 18 horas. Inmediatamente después del empapamiento, ella fue emparedada entre dos cubreobjetos de vidrio con 20 % de GMA y benzofenona (I:M=1:25) en solución en butanol. El tiempo para la polimerización por injerto fue de 15 minutos. Otra tela no tejida de un polipropileno fue tratada de la misma manera que en el Ejemplo 1. Todas las muestras fueron extraídas en THF durante una noche y lavadas con metanol. La Figura 12 muestra con claridad que el sustrato previamente tratado con UV/O exhibe una densidad de injerto mucho más alta que el empapamiento en la benzofenona.

EJEMPLO 11

Unas capas de tela no tejida que tenía un espesor de 40-60 μm fueron retiradas a partir de la tela no tejida de PP que tenía un espesor de 250 μm . Cinco capas retiradas fueron vueltas a apilar conjuntamente para obtener una tela no tejida con un espesor similar al de la tela no tejida original. Para estudiar el efecto de la penetración de la luz, se prepararon unas telas no tejidas de diferentes espesores. Un sensor de UV se colocó sobre un lado de la pila de telas no tejidas con la superficie del sensor cubierta por la tela no tejida y la lámpara de UV se colocó en el lado opuesto. Todo el sistema se colocó en un recinto con el lado interior cubierto por una hoja negra para evitar una exposición a la luz procedente de los alrededores. La distancia entre el sensor y la fuente de luz fue ajustada para obtener la deseada intensidad inicial para cada ensayo.

La Figura 13 muestra las transmitancias de la luz UV a través de una tela no tejida seca y de una tela no tejida empapada con una solución de un monómero. Resulta sorprendente que cuando la tela no tejida es empapada con una solución de un monómero, su intensidad de luz decae mucho más lentamente que en el estado seco. Puesto que la solución de un monómero es capaz de absorber luz UV, se hubiera esperado razonablemente que la

intensidad de irradiación con rayos UV decayese más rápidamente. La deceleración de la decadencia está relacionada realmente con un fenómeno conocido como igualación de los índices. Básicamente, puesto que el índice de refracción del disolvente está más próximo al del sustrato cuando se le compara con el aire, él puede reducir la reflexión de Fresnel en la superficie, y aumentar de esta manera la transmisión neta de luz. El índice de refracción del PP es de 1,471 [13], el del butanol es de 1,397 [13] y el del aire es ~ 1 .

Unas telas no tejidas hechas del mismo material, pero con diferentes tamaños medios de poros, muestran diferentes perfiles de penetración. En la Figura 14, cuando el tamaño medio de poros disminuye desde 17,25 hasta 0 μm , aumenta la decadencia de la intensidad de UV en función de la profundidad.

Debido a la decadencia de la luz UV a través de la tela no tejida, la eficiencia de injerto puede también variar dependiendo de la intensidad de luz UV a la que se expone tanto en la etapa de tratamiento previo como en la de injerto. La Figura 15 muestra la variación espacial de la eficiencia de injerto que es causada por el tratamiento previo. La Figura 16 muestra la variación espacial de la eficiencia de injerto que es causada por el injerto. Dos testigos, de un injerto con un tratamiento previo pero sin benzofenona (condición 2, b) y de un injerto sin tratamiento previo pero con benzofenona (condición 3, c) también se representan gráficamente.

Las representaciones gráficas de la condición 1, a muestran con claridad que las eficiencias de injerto disminuyen cuando aumenta la profundidad. La representación gráfica de la condición 2, b muestra un injerto solamente insignificante. Estos resultados indican que sin benzofenona las eficiencias de injerto son muy bajas. Si las telas no tejidas no son tratadas previamente, tal como para la condición 3, c, la variación de las eficiencias de injerto es menor que la de las telas no tejidas tratadas. Pero sus eficiencias de injerto son también mucho más bajas que las que se obtienen con un tratamiento previo.

Se planea que las formas de realización del invento que se han descrito más arriba sean solamente unos ejemplos. Ciertas variaciones, alteraciones y modificaciones en las formas particulares de realización descritas en el presente texto pueden hacerse por los expertos en la especialidad sin apartarse del alcance del invento, como se define en las reivindicaciones anejas.

Referencias

1. Anders, C, Hoecker, H, Klee, D, Lorenz, G, "Revestimiento hidrófilo de la superficie de sustratos poliméricos" Patente de los EE.UU. N° 5.871.823.
2. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, "La degradación foto-oxidativa de un polipropileno. Parte-I procedimientos de foto-oxidación y foto-iniciación," Polymer Reviews, 14, (1976), 65.
3. J. H. Adams, "Análisis de productos de oxidación no volátiles de un polipropileno. III. Fotodegradación," Journal of polymer Science Parte A-1, 8, (1970), 1279.
4. Moya ; Wilson, "Membrana porosa y procedimiento" Patente de los EE.UU. N° 5.629.084.
5. Belfort, G, Crivello J, Pieracci, J, "Injerto asistido por UV de membranas de PES y PSF," Documento PCT WO 02/28947 A1
6. Crivello, JC, Belfort, G, Yamagishi, Hideyuki, "Ultrafiltración y microfiltración de aril polisulfonas con bajo ensuciamiento" Patente de los EE.UU. N° 5.468.390.
7. Charkoudian J "Composiciones de un copolímero que incluye un polímero de sulfona" Patente de los EE.UU. N° 5.883.150.
8. Zhang LL, Li HJ , Li KZ, Li XT, Zhai YQ, Mang YL, "Efecto de la aspereza superficial de cuerpos compuestos de carbono/carbono sobre el comportamiento de crecimiento de osteoblastos", Journal of Inorganic Materials, 23, (2008), 341.
9. Porwal, PK, Hui, CY, "Estadísticas de resistencia del contacto adhesivo entre una estructura fibrilar y un sustrato áspero" Journal of the Royal Society Interface, 5, (2008), 441.
10. Fuller KNG, Tabor D, "Efecto de la aspereza superficial sobre la adhesión de materiales sólidos elásticos" Proceedings of the Royal Society of London Serie A- Mathematical Physical and Engineering Sciences, 345, (1975), 327.
11. L.F. Vieira Ferreira, J. C. Netto-Ferreira, I. V. Khmelinskii, A. R. Garcia, S. M. B. Costa, "Fotoquímica sobre superficies: estudio de los mecanismos de aislamiento en matriz de interacciones de benzofenona adsorbida sobre una celulosa microcristalina investigada por técnicas de difusión, reflectancia y luminiscencia," Langmuir, 11, (1995), 231.
12. K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, "Polímeros en interfases: uso de una polimerización catalizada por radicales con transferencia de átomos en el crecimiento controlado de unos homopolímeros y copolímeros de bloques a partir de superficies de silicio en la ausencia de un agente iniciador sacrificable no atado" Macromolecules, 32, (1999), 8716.
13. Manual de Polímeros Cuarta Edición (J. Brandrup, E.H. Immergut. E.A. Grulke), John Wiley & Sons, 1999.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** A procedimiento para modificar la superficie fibrosa de un sustrato no tejido polimérico para obtener un revestimiento acomodable de alta densidad, que comprende:
- 1) aumentar la aspereza de la superficie de las fibras y aumentar el contenido de hidroxilo, carbonilo y de cualquier otro compuesto que contenga oxígeno por medio de una exposición a una irradiación de rayos UV con una longitud de onda comprendida entre 150 y 300 nm en aire, en donde dicha exposición a una irradiación con rayos UV genera ozono;
- 10 2) empapar el sustrato con una solución que contiene tanto un monómero como un agente iniciador;
- 3) emparedar el sustrato entre dos placas de vidrio o introducir el sustrato dentro de cualquier geometría confinada,
- 4) exponer el sustrato a una radiación de UV o a calor para injertar; y
- 5) lavar y secar el sustrato.
- 15 **2.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1, en el que el sustrato no tejido polimérico es de una fibra de poliolefina, de una fibra de aramida, de una fibra de celulosa, de una fibra de poliamida, de una fibra de poliéster, de una fibra de poli(alcohol vinílico), de una fibra de poli(naftalato de etileno), de una fibra de poliacrilonitrilo, de una fibra de poliuretano, de una fibra de poliéster de un copoliéster para cristales líquidos, de una fibra de varillas rígidas, o de una combinación de las mismas.
- 20 **3.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1, en el que el sustrato no tejido polimérico es una lámina plana, un rollo o un apilamiento.
- 4.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1, en el que el sustrato no tejido polimérico es una fibra cortada o continua.
- 25 **5.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 4, en el que el sustrato no tejido polimérico tiene unas formas de secciones transversales redondas, triangulares, cuadradas, o cualquier otra forma irregular.
- 30 **6.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1, en el que dicho monómero es una molécula bifuncional que puede polimerizarse por medio de una polimerización catalizada por radicales y proporciona unos grupos funcionales que se escogen entre hidroxilo, amina, ácido carboxílico, aldehído, formamida, piridina, pirrolidona y epoxi.
- 35 **7.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1, en el que dicha solución comprende un disolvente y dicho disolvente se selecciona entre unos alcoholes y unos hidrocarburos que pueden disolver por lo menos un 0,5% del monómero.
- 8.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1, en el que dicho agente iniciador es un agente fotosensibilizador.
- 40 **9.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 8, en el que dicho agente fotosensibilizador es benzofenona, antraquinona o naftoquinona.
- 45 **10.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1, en el que dicha solución contiene de 0,5 % a 20 % en peso de un monómero.
- 11.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1, en el que los monómeros que no han reaccionado o los homopolímeros que no se han fijado son retirados por medio de agua, un alcohol o un hidrocarburo.
- 50 **12.** Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1, en el que el sustrato no tejido polimérico tiene una distribución uniforme o en gradiente de unos segundos polímeros dentro del sustrato no tejido polimérico.
- 55 **13.** A procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 12, en el que el sustrato no tejido polimérico es una fibra de un polipropileno (PP) o una fibra de poli(tereftalato de butileno) (PBT).

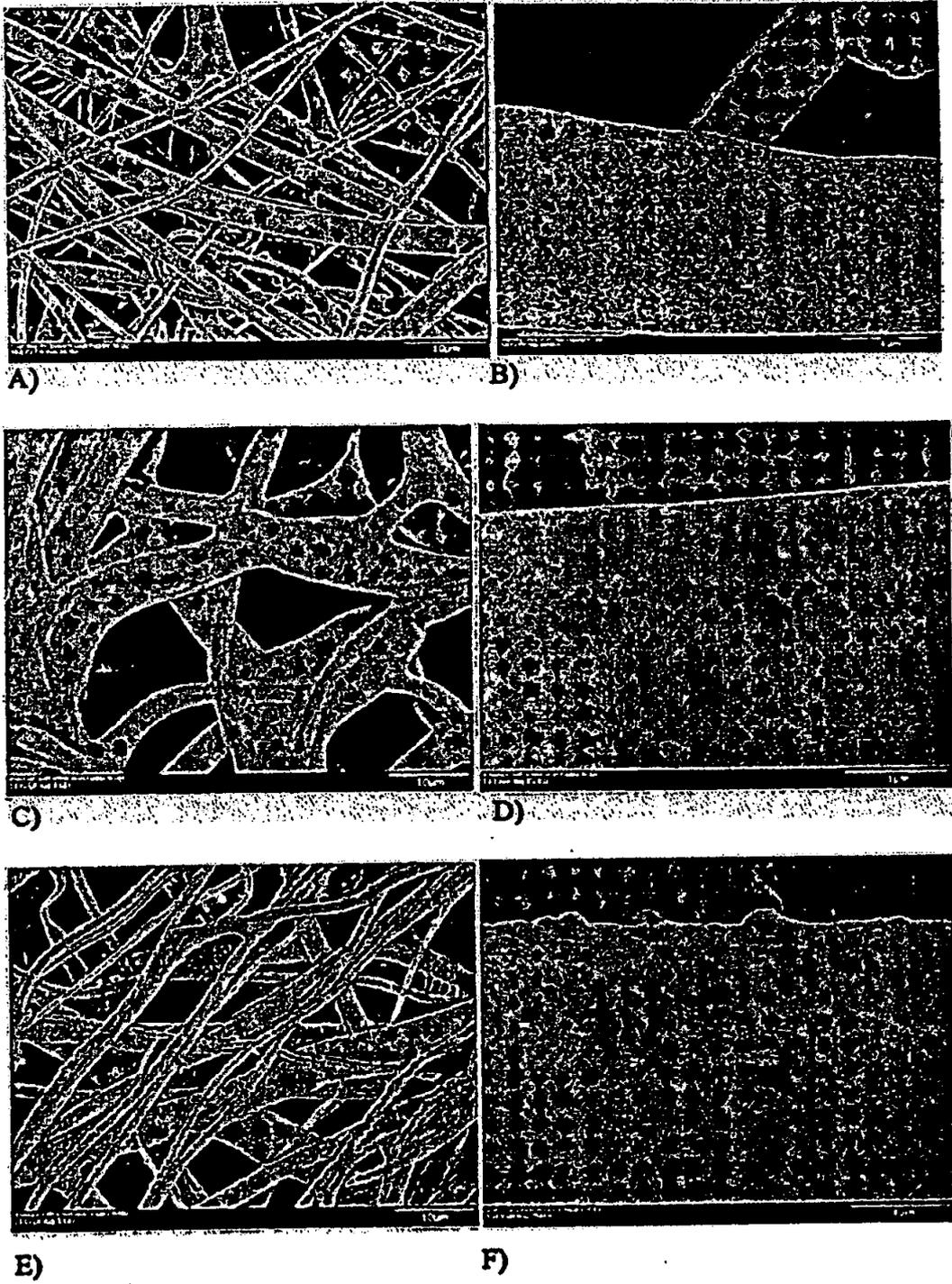


Figura 1

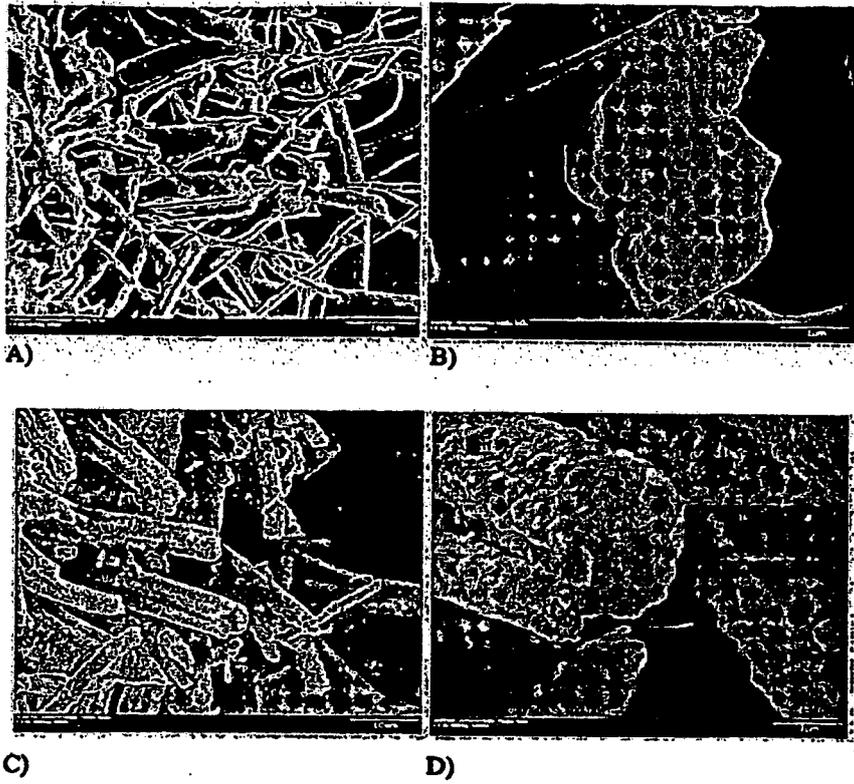


Figura 2

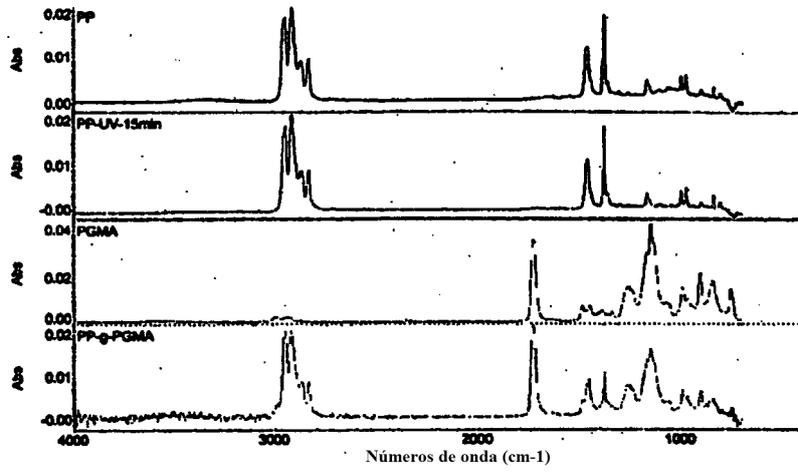


Figura 3

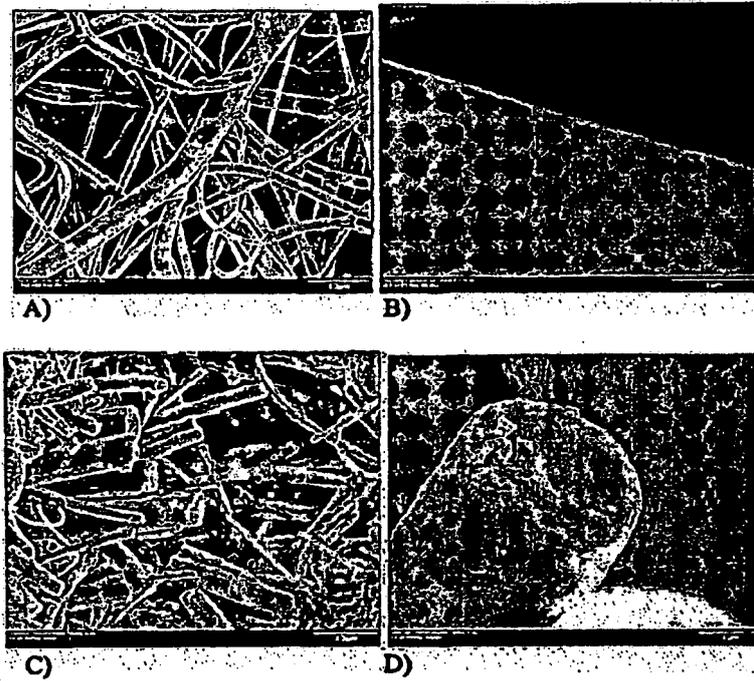


Figura 4

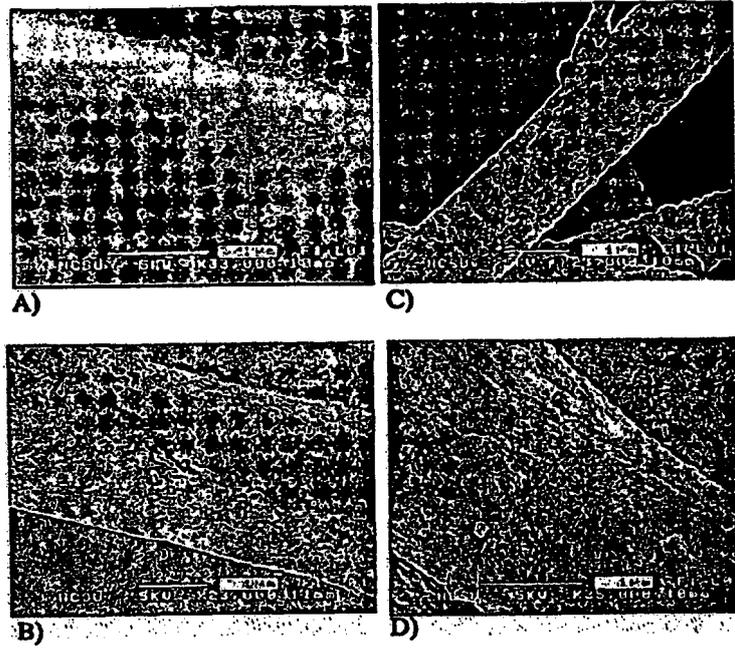


Figura 5

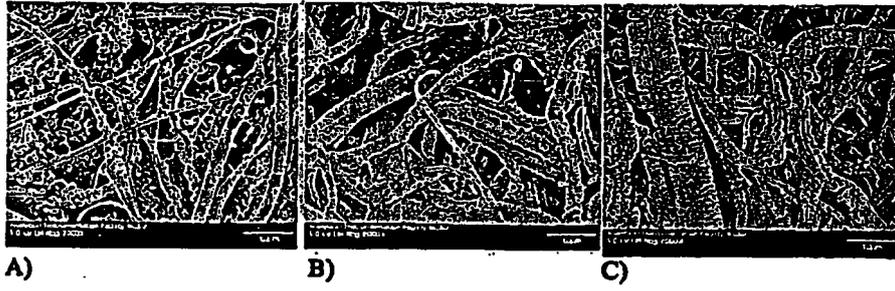


Figura 6

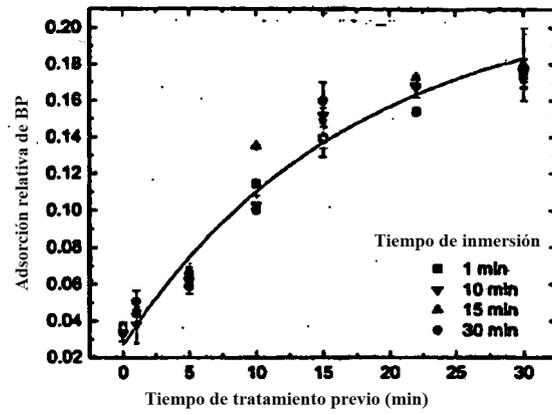


Figura 7

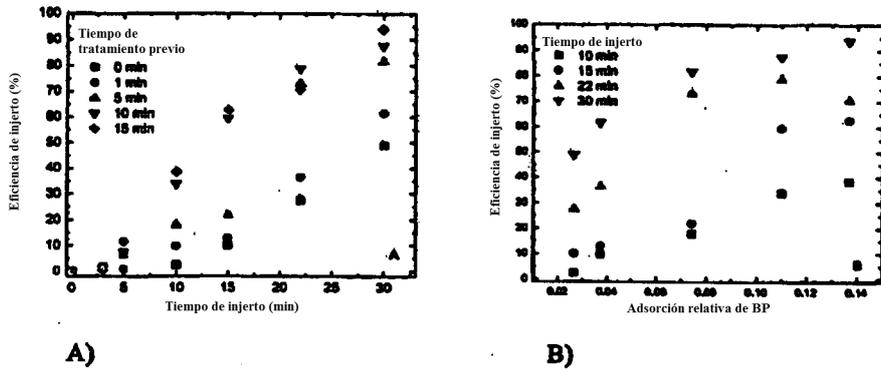


Figura 8

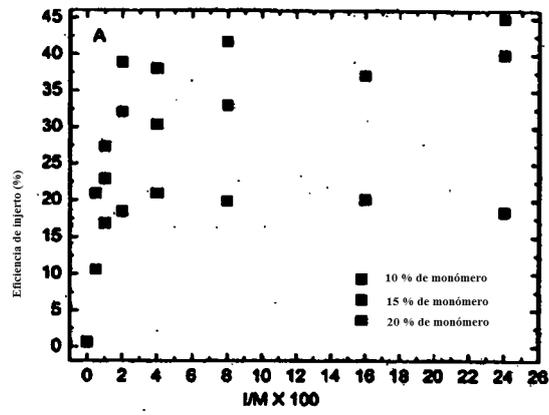


Figura 9

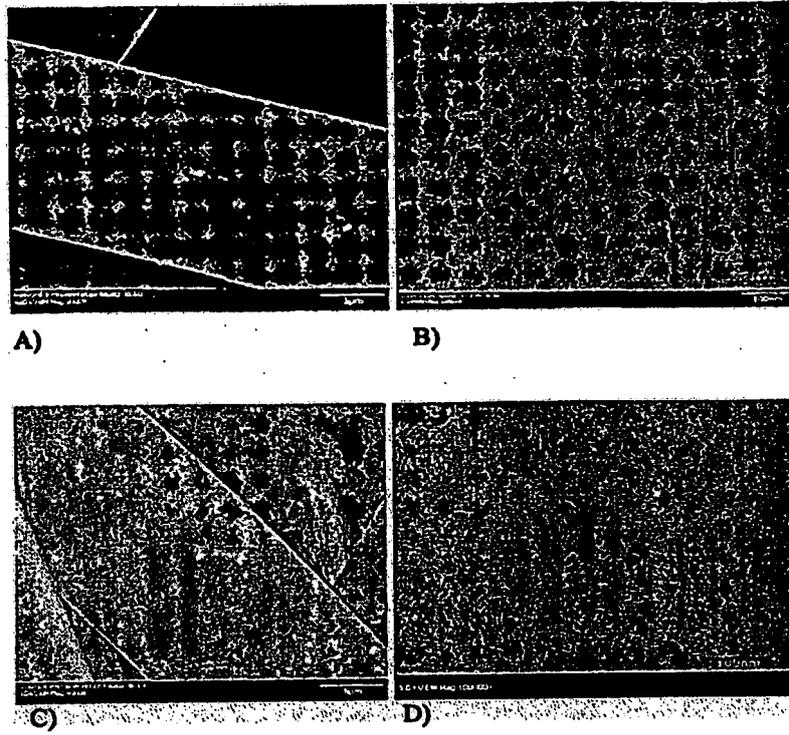


Figura 10

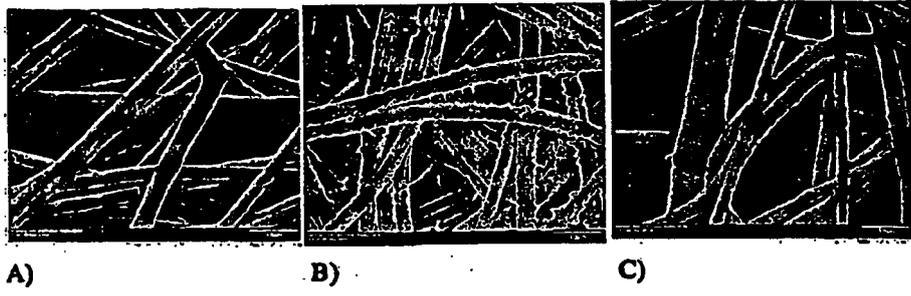
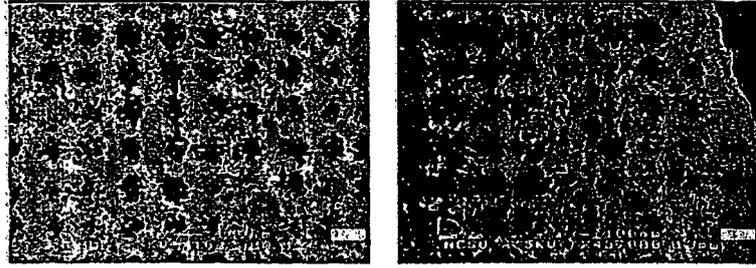


Figura 11



A)

B)

Figura 12

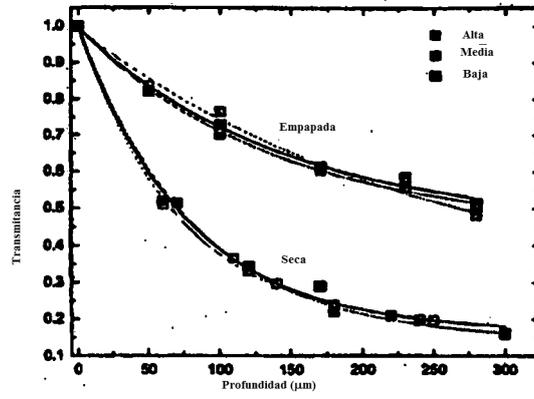


Figura 13

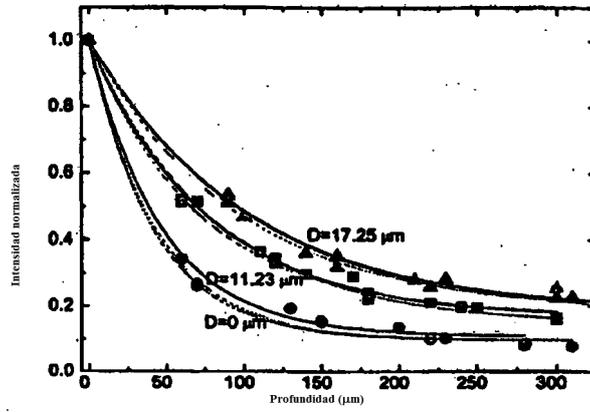


Figura 14

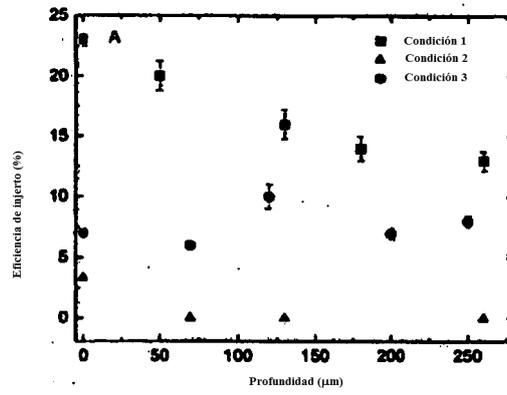


Figura 15

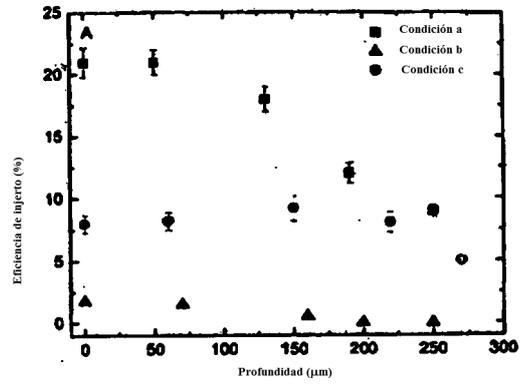


Figura 16