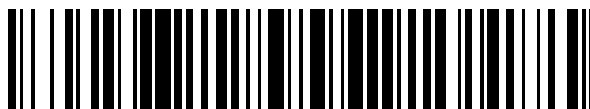


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 848**

51 Int. Cl.:

D01F 6/90 (2006.01)
D01F 8/12 (2006.01)
D01F 8/16 (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01)
B01D 46/00 (2006.01)
B01D 39/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2012** **PCT/US2012/056511**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013** **WO13043987**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2012** **E 12769832 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020** **EP 2758568**

54 Título: **Fibras finas preparadas a partir de polímero reticulado con una composición de aldehído resinosa**

30 Prioridad:

21.09.2011 US 201161537171 P
04.04.2012 US 201261620251 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2020

73 Titular/es:

DONALDSON COMPANY, INC. (100.0%)
1400 West 94th Street P.O. Box 1299
Minneapolis, MN 55440-1299, US

72 Inventor/es:

SHENOY, SURESH, L.;
CHUNG, HOO, YOUNG y
WEIK, THOMAS, M.

74 Agente/Representante:

PADIAL MARTÍNEZ, Ana Belén

ES 2 784 848 T3

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

DESCRIPCIÓN

Fibras finas preparadas a partir de polímero reticulado con una composición de aldehído resinoso

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional de EE. UU. con n.º de serie 61/620.251, presentada el 4 de abril de 2012 y de la solicitud provisional de EE. UU. con n.º de serie 61/537.171, presentada el 21 de septiembre de 2011.

Antecedentes de la divulgación

Se han usado tecnologías recientes para formar capas de fibra fina. Las tecnologías de fibra fina que contemplan materiales poliméricos mezclados o combinados con una variedad de otras sustancias se divulgan, por ejemplo, en Chung *et al.*, patente de EE. UU. n.º 6.743.273. Estas fibras han encontrado aceptación comercial en determinadas aplicaciones de filtración en las que se forma una capa de fibra fina sobre un sustrato de filtración. Determinadas de las fibras divulgadas comprenden un núcleo axial que comprende una fase que comprende materiales poliméricos. Rodeando el núcleo axial se puede encontrar una capa de un material de recubrimiento tal como un oligómero fenólico o un componente de fluoropolímero. En la formación de estas fibras se forma una solución del polímero y aditivo mediante procedimientos de hilado en fundido o electrohilado para formar la fibra.

Sumario

Un material único de fibra fina se forma mezclando o combinando un material polimérico con una composición de aldehído resinoso. En determinados modos de realización, la composición de aldehído es una composición de melamina-aldehído. Cuando se forma en una fibra, la mezcla o combinación de material polimérico y composición de aldehído resinoso, en proporciones apropiadas, folia al menos dos fases (por ejemplo, concéntricas o coaxiales). La primera fase es un núcleo interno o una fase polimérica axial que incluye el material polimérico. En el presente documento, "núcleo interno", "fase central", "primera fase" y "fase axial" se usan de manera intercambiable. La primera fase central está rodeada por una segunda fase (de recubrimiento) que incluye la composición de aldehído resinoso.

Por tanto, la divulgación se refiere a una fibra fina como se establece en la reivindicación 1 que comprende una fase central y una fase de recubrimiento, teniendo la fibra un diámetro promedio no mayor de 10 µm, en la que la fase central comprende un polímero como se define en la reivindicación 1 y la fase de recubrimiento comprende una composición de aldehído resinoso.

En un modo de realización de la divulgación, una fibra fina comprende una fase polimérica axial interna que comprende una mezcla del material polimérico y una composición de aldehído resinoso, en la que la composición de aldehído resinoso puede reticular grupos hidrógeno activos disponibles del material polimérico. En este modo de realización, la fase polimérica axial interna está rodeada por una segunda fase de recubrimiento que incluye una capa de composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-formaldehído) con poco o ningún material polimérico en la segunda fase (de recubrimiento). En dichos modos de realización, cualquier material polimérico en la segunda fase de recubrimiento puede estar presente como una fase dispersa o una fase menor.

En un segundo modo de realización de la divulgación, la fibra fina comprende tres fases. En este modo de realización, una fase polimérica axial interna (o fase central) incluye el material polimérico, preferentemente, con poca o ninguna composición de aldehído resinoso. Rodeando la fase polimérica axial interna hay una segunda fase de recubrimiento (es decir, una capa de transición o fase de transición) que comprende una mezcla o combinación del material polimérico y un aldehído resinoso. La composición de aldehído resinoso sólida reticula los grupos hidrógeno activos disponibles del material polimérico. La fibra contiene adicionalmente una tercera fase externa (es decir, el recubrimiento más externo) que comprende una composición de aldehído resinoso.

En un tercer modo de realización de la divulgación, la fibra fina de los modos de realización de dos capas (es decir, dos fases) o de tres capas (es decir, tres fases) divulgados anteriormente incluye un material polimérico que es un polímero de nylon y una composición de aldehído resinoso que es una resina de melamina-formaldehído. En este modo de realización, el polímero de nylon contiene grupos -NH- reactivos en la cadena principal del polímero que están disponibles para la reacción con el material de melamina-formaldehído.

En el presente documento, una fibra "fina" tiene un diámetro promedio de fibra no mayor de 10 µm. Típicamente, esto significa que una muestra de una pluralidad de fibras de la presente divulgación tiene un diámetro promedio de fibra no mayor de 10 µm.

La fibra fina de la presente divulgación se prepara preferentemente a partir de una composición de aldehído resinoso que comprende grupos alcoxi y un polímero que comprende grupos hidrógeno activos, en la que la proporción molar de composición de aldehído resinoso y polímero es tal que la proporción molar de grupos alcoxi y grupos hidrógeno activos es mayor de 10:100.

En determinados modos de realización se encontró que, cuando se usa una proporción en peso de composición de aldehído resinosa y polímero de al menos 20:100, y preferentemente mayor de 20:100 (20 partes en peso de composición de aldehído resinosa por 100 partes en peso del polímero), se forma una fase externa útil que incluye una composición de aldehído resinosa alrededor del polímero central. La capa de recubrimiento externa de la composición de aldehído resinosa (por ejemplo, melamina-formaldehído) proporciona propiedades mejoradas, tales como resistencia a la humedad, a las fibras finas y las capas de fibras finas de la divulgación, en relación con las fibras y capas de fibras disponibles comercialmente.

Por tanto, la presente divulgación también proporciona una fibra fina que comprende una fase central y una fase de recubrimiento; en la que la fase central comprende nylon y la fase de recubrimiento comprende una composición resinosa de melamina-aldehído; en la que al menos una parte del nylon está reticulada por la composición resinosa de melamina-aldehído; y en el que además la fibra fina se prepara a partir de una composición resinosa de melamina-aldehído en una cantidad mayor de 20 partes en peso por 100 partes en peso de nylon.

En estos modos de realización se puede fabricar una capa de fibra fina formando una pluralidad de fibras finas sobre un sustrato de filtración, formando de este modo un medio filtrante. El medio filtrante (es decir, la capa de fibra fina más el sustrato de filtración) se pueden fabricar a continuación en elementos filtrantes (es decir, elementos de filtración), que incluyen, por ejemplo, filtros de panel plano, filtros de cartucho u otros componentes de filtración.

El término "comprende" y variaciones del mismo no tienen un significado limitante cuando estos términos aparecen en la descripción y las reivindicaciones.

Las palabras "preferente" y "preferentemente" se refieren a modos de realización de la divulgación que pueden proporcionar determinados beneficios, en ciertas circunstancias. Sin embargo, en la misma u otras circunstancias, también pueden ser preferentes otros modos de realización. Además, la recitación de uno o más modos de realización preferentes no implica que otros modos de realización no sean útiles, y no pretende excluir otros modos de realización del alcance de la divulgación.

En la presente solicitud, términos como "un(o)", "una" y "el/la" no pretenden referirse solo a una entidad singular, sino que incluyen la clase general de la que se puede usar un ejemplo específico para ilustración. Los términos "un(o)", "una" y "el/la" se usan de manera intercambiable con el término "al menos uno".

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

Como se usa en el presente documento, el término "o" se emplea en general en su sentido habitual incluyendo "y/o" a menos que el contenido lo indique claramente de otro modo. El término "y/o" significa uno o todos los elementos enumerados o una combinación de cualesquiera dos o más de los elementos enumerados.

También en el presente documento, se asume que todos los números se modifican por el término "aproximadamente" y, preferentemente, por el término "exactamente". Como se usa en el presente documento en relación con una cantidad medida, el término "aproximadamente" se refiere a esa variación en la cantidad medida como esperaría el experto en la técnica que realiza la medición y ejerce un nivel de cuidado acorde con el objetivo de la medición y la precisión del equipo de medición usado.

También en el presente documento, las recitaciones de intervalos numéricos a través de puntos finales incluyen todos los números comprendidos dentro de ese intervalo, así como los puntos finales (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

El sumario anterior de la presente divulgación no pretende describir cada uno de los modos de realización divulgados ni cada una de las implementaciones de la presente divulgación. La descripción que sigue ejemplifica más en particular modos de realización ilustrativos. En varios lugares a lo largo de la solicitud, se proporciona orientación a través de listas de ejemplos, ejemplos que se pueden usar en diversas combinaciones. En cada caso, la lista recitada sirve solo como un grupo representativo y no se debe interpretar como una lista exclusiva.

Dibujos

La divulgación se puede entender más completamente en relación con los siguientes dibujos, en los que las Figuras 1 a 16 comprenden datos de prueba y resultados que demuestran la estructura y naturaleza de los materiales de fibra fina preparados a partir de una mezcla o combinación de material polimérico y composición de aldehído resinosa.

La **Figura 1** compara las imágenes de SEM de las fibras obtenidas en el Ejemplo de referencia 2 y una fibra del Ejemplo 9 ("poliamida:melamina=1:1" o nylon:melamina-formaldehído en una proporción en peso de 1:1).

La **Figura 2** muestra gráficamente la eficacia de filtración (LEFS) para las fibras finas de los Ejemplos 1-3 y el Ejemplo de referencia 2.

La **Figura 3** compara la cinética de reticulación de la fibra del Ejemplo de referencia 2 (un metoxi-metil nylon-6) con fibras finas de la presente divulgación comparando la cantidad de eficacia de capa de fibras finas retenida después de una prueba de inmersión en etanol (durante 1 min). El tiempo de permanencia se refiere al tiempo de exposición a una temperatura elevada a la que se sometieron las muestras después de la formación de la fibra.

- 5 Las **Figuras 4A y 4B** muestran la eficacia de capa de fibras finas retenida después de las pruebas de inmersión de etanol y agua caliente para las fibras de los Ejemplos 9-11 en comparación con el Ejemplo de referencia 2.

La **Figura 5** representa gráficamente la eficacia de capa de fibras finas retenida en función del tiempo de exposición en una cámara de temperatura-humedad (THC) para las fibras finas de los Ejemplos 9-11 (melamina-formaldehído:nylon en una proporción en peso de 1:1) en comparación con los Ejemplos de referencia 1 y 2.

- 10 Las **Figuras 6-10** muestran resultados de análisis de superficie de determinadas fibras finas de la divulgación.

Las **Figuras 11A y 11B** son representaciones de una sección transversal de fibras finas ejemplares de la divulgación que muestran, respectivamente, una estructura trifásica y una estructura bifásica.

Las **Figuras 12-14** muestran resultados de análisis de superficie de determinadas fibras finas de la divulgación.

La **Figura 15** muestra la eficacia de capa de fibras finas retenida para las fibras finas de los Ejemplos 2 y 13-15.

- 15 La **Figura 16** muestra gráficamente la eficacia de filtración (LEFS) para las fibras finas de los Ejemplos 16-19.

Descripción detallada de modos de realización ilustrativos

- Las redes poliméricas se han preparado por electrohilado, hilado en fundido, hilado por extrusión en estado fundido, procesamiento por aire o procesamiento en húmedo. La eficacia de filtración de dichos filtros es característica de los medios de filtración y está relacionada con la fracción de partículas eliminadas de la corriente de fluido móvil. La eficacia se mide típicamente mediante un protocolo de prueba establecido, un ejemplo del mismo se define en las patentes que se enumeran a continuación. Las tecnologías de fibra fina que contemplan materiales poliméricos mezclados o combinados con una variedad de otras sustancias se divulgan en Chung *et al.*, patente de EE. UU. n.º 6.743.273; Chung *et al.*, patente de EE. UU. n.º 6.924.028; Chung *et al.*, patente de EE. UU. n.º 6.955.775; Chung *et al.*, patente de EE. UU. n.º 7.070.640; Chung *et al.*, patente de EE. UU. n.º 7.090.715; Chung *et al.*, publicación de patente de EE. UU. n.º 2003/0106294; Barris *et al.*, patente de EE. UU. n.º 6.800.117; y Gillingham *et al.*, patente de EE. UU. n.º 6.673.136. Además, en Ferrer *et al.*, patente de EE. UU. n.º 7.641.055 se prepara un material polimérico de alta resistencia insoluble en agua mezclando o combinando un polímero de polisulfona con un polímero de polivinilpirrolidona que da como resultado una aleación de polímero de fase única usada en electrohilado de materiales de fibra fina. El documento US6743273B2 divulga materiales de fibra fina que se pueden preparar a partir de materiales poliméricos en forma de estructuras de microfibras y nanofibras. Si bien los materiales de fibra fina analizados anteriormente tienen un rendimiento adecuado para un número de usos finales de filtración, en aplicaciones con intervalos de temperatura extremos, donde se requiere estabilidad mecánica, siempre se pueden hacer mejoras en las propiedades de la fibra.

- La presente divulgación proporciona una composición formadora de fibra más simple usando un aditivo que realiza la doble función de capa protectora formadora de superficie y de reticulante sin recurrir a mezclas de polímeros exóticos especiales. Las mezclas (es decir, las combinaciones de determinadas composiciones de aldehído resinosas con materiales poliméricos pueden producir la estructura de capa protectora deseada. Significativamente, las fibras finas de la presente divulgación tienen una composición de polímero única que usa reticulantes que dan como resultado un alto grado de resistencia química/ambiental. Preferentemente y significativamente, esta composición de polímero única es adecuada para electrohilado usando un disolvente relativamente seguro de una mezcla de alcohol y agua.

- Las fibras finas de la presente divulgación se preparan combinando un material polimérico formador de fibras y una composición de aldehído resinoso que incluye grupos alcoxi, tales como una resina reactiva de melamina-formaldehído. En el presente documento, "resina" o "resinoso" se refieren a monómeros, oligómeros y/o polímeros, en particular de una naturaleza que puede migrar a la superficie de una fibra fina durante la formación de la fibra. En el presente documento, el término "composición de aldehído resinoso" se refiere al material de partida, así como al material en las fibras finales. Se entenderá que, en las fibras finales, al menos una parte de la composición de aldehído resinoso estará implicada en la reticulación del polímero y opcionalmente puede estar implicada en la autoreticulación.

- El material polimérico formador de fibras también incluye grupos reactivos. En este contexto, "reactivo" significa que el polímero incluye uno o más grupos funcionales (por ejemplo, grupos hidrógeno activos) que pueden reticular los grupos alcoxi de la composición de aldehído resinoso usada en la preparación de las fibras finas.

Estos componentes se pueden combinar en forma de solución o de fundido. En determinados modos de realización, las fibras finas se electrohilan a partir de una solución o dispersión. Por tanto, los materiales poliméricos y las

composiciones de aldehído resinosas (por ejemplo, melamina-aldehído) son dispersables o solubles en al menos un disolvente o una mezcla de disolventes comunes adecuados para electrohilado.

En referencia a las Figuras 11A y 11B, a medida que se forma la fibra 100/102, la composición de aldehído resinoso forma preferentemente al menos una capa concéntrica (coaxial) externa (es decir, fase), tal como una segunda fase de recubrimiento 22 (Figura 11B) que comprende predominantemente la composición de aldehído resinoso (por ejemplo, composición de melamina-aldehído), o dos capas concéntricas externas (es decir, fases) tales como una segunda fase de recubrimiento 20 (Figura 11A) que comprende una mezcla del material polimérico y una composición de aldehído resinoso, y una tercera fase externa (fase más externa) 30 (Figura 11A) que comprende predominantemente la composición de aldehído resinoso. Es decir, la composición de aldehído resinoso puede migrar a la superficie para formar una fibra de dos fases (Figura 11B) o una fibra de tres fases (Figura 11A), en la que el núcleo 10 (Figura 11A) o 12 (Figura 11B) comprende principalmente el material polimérico (por ejemplo, nylon). En general, cuanto mayor es el contenido de aldehído resinoso en relación con el polímero, mayor es la tendencia a formar una fibra de tres fases.

Preferentemente, la fibra fina de la presente divulgación se prepara a partir de una composición de aldehído resinoso que comprende grupos alcoxi y un polímero que comprende grupos hidrógeno activos, en el que la proporción molar de composición de aldehído resinoso y polímero es tal que la proporción molar de grupos alcoxi de la composición de aldehído resinoso y grupos hidrógeno activos del polímero es mayor de 10:100 (más preferentemente, mayor de 20:100 y aún más preferentemente, mayor de 40:100). Preferentemente, la proporción molar de composición de aldehído resinoso y polímero es tal que la proporción molar de grupos alcoxi en la composición de aldehído resinoso y grupos hidrógeno activos en el polímero no es mayor de 300:100 (más preferentemente, no mayor de 250:100 e incluso más preferentemente, no mayor de 210:100).

En determinados modos de realización, el uso de una proporción en peso de composición de aldehído resinoso y polímero de al menos (preferentemente, mayor de) 20:100 (20 partes en peso de composición de aldehído resinoso por 100 partes en peso del polímero) da como resultado una fase externa útil que incluye la composición de aldehído resinoso que rodea el polímero central. La capa de recubrimiento externa de predominantemente la composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-formaldehído) proporciona propiedades mejoradas, tales como resistencia a la humedad, a las fibras finas y las capas de fibras finas de la divulgación, en relación con las fibras y capas de fibras disponibles comercialmente. En este contexto, "predominantemente" significa que el material referenciado está presente en una región particular (por ejemplo, recubrimiento, capa o fase) en una cantidad mayor (es decir, mayor de un 50 % en peso) del material en esa región.

Las composiciones de aldehído resinosas adecuadas incluyen dos o más grupos alcoxi por molécula que pueden reticular un polímero usado en la preparación de fibras finas como se describe en el presente documento. Las composiciones de aldehído resinosas ejemplares son resinas sintéticas preparadas tratando diversos aldehídos con un reactante en condiciones de reacción de condensación. Dichos reactivos útiles incluyen fenol, urea, anilina, benzoguanamina, glicolurilo y melamina. Las composiciones de aldehído resinosas útiles incluyen agentes basados en aldehído que se pueden usar en reacciones de reticulación. Las composiciones de aldehído resinosas son típicamente no volátiles. Las composiciones de aldehído resinosas (cuando se combinan con polímeros tales como nylon, como se describe con más detalle a continuación) también deben ser solubles en un disolvente elegido para el material polimérico para procesamiento, tal como en electrohilado. Las composiciones de aldehído resinosas útiles como agentes de reticulación incluyen un producto de condensación de urea y un aldehído, un producto de condensación de fenol y un aldehído, o un producto de condensación de melamina y un aldehído. Una clase útil de resinas de reticulación incluye resinas basadas en compuestos de nitrógeno tales como melamina, urea, benzoguanamina, glicolurilo y otras resinas similares fabricadas haciendo reaccionar un aldehído con un compuesto de nitrógeno. Dichas resinas de reticulación a base de amina son solubles en disolventes de procedimiento y poseen reactividad con una variedad de especies de polímeros.

Las composiciones de aldehído resinosas útiles (por ejemplo, composiciones de melamina-aldehído) incluyen agentes de reticulación, y opcionalmente otros componentes de resina no reactivos estables a temperatura ambiente, que se pueden combinar en solución o en forma fundida con una variedad de materiales poliméricos. La melamina forma composiciones resinosas con una variedad de otros coreactivos.

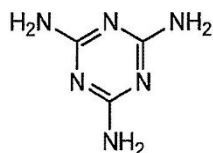
Las composiciones de melamina-aldehído útiles incluyen productos de melamina-aldehído formados en general por la reacción entre la melamina y un compuesto de aldehído. Compuestos de aldehído útiles incluyen alcanales C₁₋₆ incluyendo formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído y similares. Se pueden usar mezclas de dichos aldehídos si se desea. Las resinas de melamina-aldehído, y otras composiciones de aldehído resinosas adecuadas, incluyen componentes que tienen al menos dos grupos alcoxi por molécula. Las resinas de melamina-aldehído parcial y totalmente reaccionadas típicas tienen de 3 a 6, o de 4 a 6, grupos alcoxi por molécula.

En determinados modos de realización, la composición de aldehído resinoso comprende un producto de condensación de urea y un aldehído, un producto de condensación de fenol y un aldehído, un producto de condensación de melamina y un aldehído, o una mezcla de los mismos. En determinados modos de realización, la composición de aldehído resinoso comprende un producto de condensación de benzoguanamina y un aldehído, un producto de condensación de glicolurilo y un aldehído, o una mezcla de los mismos.

Las composiciones de aldehído resinosas útiles (por ejemplo, composiciones de melamina-aldehído) incluyen compuestos y mezclas de los mismos que incluyen: melamina altamente metilada; melamina parcialmente metilada; melamina metilada con alto contenido imino; melamina altamente alquilada mezclada con éter; melamina carboxilada altamente alquilada con alto contenido imino mezclada con éter, melamina altamente n-butilada; melamina n-butilada con alto contenido imino y parcialmente n-butilada; melamina parcialmente iso-butilada; urea parcialmente n-butilada; urea parcialmente iso-butilada; glicolurilo; melamina altamente alquilada mezclada con éter-formaldehído; resina de melamina carboxilada altamente alquilada mezclada con éter; hexabutoxi-metil-melamina; butoximetil-melamina; melamina altamente alquilada mezclada con éter; metoximetil-metilol-melamina, resinas de melamina altamente metiladas; resina de melamina-formaldehído coeterificada con metanol y una combinación de n-butoxietanol/n-butanol; resina de melamina-formaldehído coeterificada con metanol y n-butanol en n-butanol; resina de melamina butilada-formaldehído disuelta en una combinación de n-butanol y butilglicol; hexabutoxi-metil-melamina; melamina parcialmente n-butilada; resinas de melamina altamente metiladas con alto contenido de sólidos; diversas composiciones de aldehído resinosas vendidas bajo los nombres comerciales CYMEL disponibles de Cytec Industries de West Paterson, NJ, en las que dichas composiciones incluyen, por ejemplo, CYMEL 301, CYMEL 303 LF, CYMEL 350, CYMEL 3745, CYMEL MM-100, CYMEL 370, CYMEL 373, CYMEL 3749, CYMEL 323, CYMEL 325, CYMEL 327, CYMEL 328, CYMEL 385, CYMEL 481, CYMEL 1116, CYMEL 1130, CYMEL 1133, CYMEL 1135, CYMEL 1161, CYMEL 1168, CYMEL 1125, CYMEL 1141, CYMEL 202, CYMEL 203, CYMEL 254, CYMEL 1156, CYMEL 1158, CYMEL 9370, CYMEL MB-98, CYMEL MB-11-B, CYMEL MB-14-B, CYMEL 615, CYMEL 651, CYMEL 683, CYMEL 688, CYMEL MI-12-I, CYMEL MI-97-IX, CYMEL UM-15, CYMEL U-80, CYMEL UB-24-BX, CYMEL UB-25-BE, CYMEL UB-26-BX, CYMEL UB-30-B, CYMEL UB-90-BX, CYMEL U-227-8, CYMEL U-610, CYMEL U-640, CYMEL U-646, CYMEL U-662, CYMEL U-663, CYMEL U-665, CYMEL UI-19-I, CYMEL UI-19-IE, CYMEL UI-20-E, CYMEL UI-38-I, CYMEL 1123, CYMEL 659, CYMEL 1172, CYMEL 1170 y similares; y diversas composiciones de aldehído resinosas vendidas bajo el nombre comercial LUWIPAL y disponibles de BASF AG de Ludwigshafen, Alemania, en las que dichas composiciones incluyen, por ejemplo, LUWIPAL LR 8955, LUWIPAL LR 8968 y LUWIPAL LR 8984. Dichas resinas también están disponibles de INEOS Melamines Inc. y se venden bajo los nombres comerciales RESIMENE (por ejemplo, RESIMENE HM 2608), MAPRENAL y MADURIT. Se pueden usar diversas combinaciones de composiciones de aldehído resinosas si se desea.

En muchos modos de realización preferentes se usa una resina de melamina-formaldehído (en ocasiones denominada en el presente documento simplemente "composición de melamina" o "resina de melamina"). La referencia a resinas de melamina-formaldehído significa una resina a base de melamina que tiene dos o más (al menos dos) grupos funcionales alcoxi (metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, etc.) por molécula de melamina. Además de los grupos funcionales alcoxi, las resinas de melamina-formaldehído pueden tener grupos funcionales NH, hidroxilo o ácido carboxílico. La melamina-formaldehído no reticulada es un aditivo plástico termoendurecible (termoestable) usada para la reticulación de polímeros que fortalece el polímero reticulado a medida que se calienta. Una vez configurada, no se puede remodelar ni configurado para formar una conformación diferente. Los plásticos reticulados de melamina-formaldehído conservan su resistencia y conformación, a diferencia de otros tipos de termoplásticos que se ablandan con el calor y se endurecen cuando se enfrían (como acetato, acrílico y nylon). La melamina-formaldehído reticulada es resistente a las manchas y resistente a disolventes fuertes y agua. Dependiendo de los grupos funcionales en las resinas de melamina-formaldehído, las resinas no reticuladas pueden ser tanto solubles en agua como insolubles en agua, o solubles en disolventes orgánicos tales como alcoholes, hidrocarburos (tolueno, xileno, etc.) u otros, o una mezcla de estos disolventes.

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

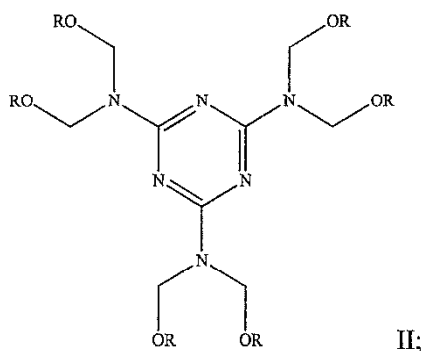
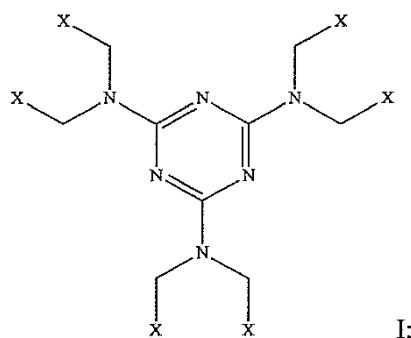


Melamina



Formaldehído

en las que la melamina es 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina; o 2,4,6-triamino-s-triazina; o cianuro de triamida. Las estructuras representativas para la resina de melamina-formaldehído se muestran en la estructura I o II:



en las que, en el compuesto I, X es H o alcoxi o hidroxilo y al menos dos grupos X son alcoxi. Preferentemente, si el compuesto tiene dos o tres grupos alcoxi, los grupos alcoxi no están en el mismo sustituyente de nitrógeno. El compuesto de resina de melamina I necesita como mínimo dos grupos alcoxi reactivos o reticulables. El compuesto representativo II es un compuesto completamente reaccionado denominado resina de tipo hexa(alcoximetil)melamina, en la que R es H o alquilo (metilo, etilo, butilo, etc.) (de modo que OR es un grupo alcoxi (metoxi, etoxi, butoxi), etc.).

Las resinas de melamina son parte de una clase más grande de resinas amino. Se usan como agentes de unión en tableros de madera contrachapada y partículas y agentes de resistencia a las arrugas en tejidos. También se moldean para dispositivos eléctricos y diversas aplicaciones comerciales y domésticas. También se usan como reticulantes en toallitas de papel para incrementar la resistencia al agua. Cuando nos referimos a resinas de melamina-formaldehído, nos referimos a resinas de melamina no reticuladas. Se venden bajo diversos nombres comerciales, incluyendo CYMEL, LUWIPAL, RESIMENE, MAPRENAL, etc.

Un ejemplo de dicha resina de melamina es la hexa(metoximetil)melamina (HMMM) (por ejemplo, la estructura II anterior en la que R es metilo). Como socios de reacción para HMMM, se han usado polímeros que tienen grupos hidrógeno activos, predominantemente grupos funcionales amida, hidroxilo, carboxilo o anhídrido, para preparar películas.

Si se desea, y dependiendo de la composición de aldehído resinosa, por ejemplo, la reacción de reticulación descrita en el presente documento puede necesitar un catalizador ácido fuerte tal como un ácido sulfónico, tal como ácido para-toluensulfónico. En determinados modos de realización, un catalizador tal como un catalizador ácido se usa preferentemente en una cantidad de al menos un 4 % en peso, basado en sólidos poliméricos, para potenciar la velocidad de reticulación. Típicamente, en la reacción de reticulación de la presente divulgación no se usa más de un 10 % en peso de catalizador, tal como un catalizador ácido.

Si se desea, las fibras finas formadas a partir de la reacción de reticulación entre una composición de aldehído resinosa y un material polimérico, como se describe en el presente documento, se pueden potenciar, por ejemplo, con respecto a la velocidad y la extensión de la reticulación, exponiendo las fibras finas a tratamiento térmico. Dicho tratamiento térmico incluye típicamente una temperatura de al menos 80 °C, al menos 100 °C, o al menos 120 °C, y típicamente no mayor de 150 °C, durante típicamente al menos 5 segundos, y típicamente no mayor de 10 minutos.

En las fibras de la divulgación, la composición de aldehído resinosa de la divulgación se combina con un material polimérico que comprende un polímero o una mezcla o combinación de polímeros. El polímero o la mezcla o combinación de polímeros se seleccionan de modo que se pueda combinar con la composición de aldehído resinosa en una solución o dispersión o en la masa fundida. La combinación de material polimérico y composición de aldehído resinosa, en determinados modos de realización, debe ser sustancialmente estable en la masa fundida o en forma de solución o dispersión durante el tiempo suficiente para que se pueda formar la fibra.

El polímero o la mezcla o combinación de polímeros deben incluir al menos un polímero formador de fibras que incluya uno o más grupos hidrógeno activos que pueda reticular la composición de aldehído resinosa. Dichos

materiales poliméricos preferentes incluyen uno o más grupos hidrógeno activos que pueden reaccionar con y reticularse a las composiciones de aldehído resinosas. Los grupos hidrógeno activos incluyen, pero no se limitan a, grupos tiol (-SH), hidroxilo (-OH), carboxilato (-CO₂H), amido (-C(O)-NH- o -C(O)-NH₂), amino (-NH₂) o imino (-NH-) y anhídrido (-COO)₂R (tras la hidrólisis). Estos grupos se pueden encontrar en grupos de polímeros pendientes o en la cadena principal del polímero.

Los materiales poliméricos adecuados para su uso en las composiciones poliméricas de la divulgación incluyen tanto polímeros de adición como materiales poliméricos de condensación con hidrógenos activos. Los ejemplos adecuados incluyen ácidos poli(met)acrílicos, poliamidas, éteres y ésteres de celulosa, poli(anhídrido maleico), poliaminas tales como quitosano y mezclas, combinaciones, aleaciones y copolímeros en bloque, injertos o copolímeros al azar de los mismos. Dichos copolímeros pueden incluir uno o más restos adicionales además de los enumerados en la oración previa. Los materiales preferentes que están dentro de estas clases genéricas incluyen poli(alcohol vinílico) en diversos grados de hidrólisis (por ejemplo, un 87 % a un 99,5 %) en formas reticuladas y no reticuladas. Los polímeros de adición preferentes tienden a ser vítreos, es decir, tienen una T_g (temperatura de transición vítrea) mayor que la temperatura ambiente. Además, los materiales poliméricos que tienen baja cristalinidad, tales como los materiales de poli(alcohol vinílico), también son útiles como materiales poliméricos de la divulgación.

Otros ejemplos preferentes de materiales poliméricos útiles incluyen derivados de celulosa seleccionados del grupo que consiste en etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa y mezclas de los mismos; homopolímeros y copolímeros de ácido poli(met)acrílico, que incluyen, por ejemplo, copolímeros de estireno-ácido (met)acrílico y copolímeros de etileno-(met)acrílico; homopolímeros o copolímeros de poli(alcohol vinílico), que incluyen, por ejemplo, un polivinil butiral y un copolímero de etileno-alcohol vinílico; homopolímeros o copolímeros de poli(anhídrido maleico), que incluyen, por ejemplo, un copolímero de estireno-anhídrido maleico; y poliuretanos. En el presente documento, un ácido poli(met)acrílico se refiere a polímeros de poli(ácido acrílico) y poli(ácido metacrílico).

Muchos tipos de poliamidas también son útiles como materiales poliméricos en las fibras de la divulgación. Una clase útil de polímeros de condensación de poliamida son los materiales de nylon. El término "nylon" es un nombre genérico para todas las poliamidas sintéticas de cadena larga. Típicamente, la nomenclatura del nylon incluye una serie de números tal como en nylon-6,6 que indican que los materiales de partida son una diamina C₆ y un diácido C₆ (el primer dígito indica una diamina C₆ y el segundo dígito indica un compuesto de ácido dicarboxílico C₆). Se puede preparar otro nylon mediante la policondensación de ε-caprolactama en presencia de una pequeña cantidad de agua. Esta reacción forma un nylon-6 (preparado a partir de una lactama cíclica, también conocida como ácido ε-aminocaproico) que es una poliamida lineal. Además, también se contemplan copolímeros de nylon. Los ejemplos de materiales de nylon incluyen nylon-6, nylon-6,6, nylon-6,10, mezclas o copolímeros de los mismos.

Los copolímeros se pueden preparar combinando diversos compuestos de diamina, diversos compuestos de diácido y diversas estructuras de lactama cíclica en una mezcla de reacción y, a continuación, formando el nylon con materiales monoméricos situados al azar en una estructura de poliamida. Por ejemplo, un material de nylon-6,6-6,10 es un nylon fabricado a partir de hexametildiamina y una combinación de diácidos C₆ y C₁₀. Un nylon-6-6,6-6,10 es un nylon fabricado por copolimerización de ácido ε-aminocaproico, hexametildiamina y una combinación de un material de diácido C₆ y uno C₁₀. En el presente documento, el término "copolímero" incluye polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes e incluye terpolímeros, etc.

Los copolímeros en bloque también son útiles como materiales poliméricos en las fibras de la divulgación. Con dichos copolímeros, donde las fibras se electrohilan, la elección del disolvente o combinación de disolventes es importante. El disolvente o la combinación de disolventes seleccionados se seleccionan de manera que ambos bloques sean solubles en el disolvente. Los ejemplos de copolímeros en bloque útiles incluyen ε-caprolactama-óxido de b-etileno PEBAX, disponible de Arkema Inc. de Filadelfia, PA; y poliuretanos de óxido de etileno e isocianatos.

Los polímeros de adición, como el poli(alcohol vinílico), y los polímeros de adición amorfos, tales como los copolímeros de poli(acrilonitrilo) con ácido acrílico, también son útiles. Se pueden hilar en solución con relativa facilidad porque son solubles o dispersables en una variedad de disolventes y combinaciones de disolventes a bajas presiones y temperaturas. Se puede usar un poli(alcohol vinílico) que tenga un grado de hidrólisis de, por ejemplo, de un 87 a más de un 99,9 % como material polimérico en las fibras de la divulgación.

Los polímeros preferentes dentro de este modo de realización incluyen una poliamida (en particular, nylon), poliéster amidas, un poli(alcohol vinílico), un copolímero de etileno-alcohol vinílico, un polivinil butiral y poli(anhídrido maleico). Los grupos hidrógeno activos preferentes incluyen grupos hidroxilo, amino y amido. Se pueden usar diversas combinaciones de materiales poliméricos si se desea.

Opcionalmente, además de los polímeros con grupos de hidrógeno reactivos, el material polimérico usado en las fibras de la divulgación puede incluir uno o más polímeros no reactivos. En este contexto, "no reactivo" se define como incapaz de reticularse con resinas de melamina-formaldehído u otra composición de aldehído resinoso usada. Por ejemplo, se pueden usar materiales poliméricos tales como muchas poliolefinas, cloruro de polivinilo y otros de dichos materiales, en los que dichos polímeros no tienen grupos que se puedan reticular con la composición de

alcohólico resinoso. Otros polímeros no reactivos incluyen poliacetales, poliésteres, sulfuros de polialquileño, óxidos de poliarileno, polisulfonas, polímeros de polisulfona modificados (por ejemplo, poliéter), poli(vinilpiridinas) tal como poli(4-vinilpiridina) y similares. Los materiales preferentes que están dentro de estas clases genéricas incluyen polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poli(metacrilato de metilo), (y otras resinas acrílicas), poliestireno y copolímeros del mismo (incluyendo copolímeros en bloque de tipo ABA), poli(fluoruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilideno), mezclas, combinaciones o aleaciones. Los ejemplos de copolímeros en bloque útiles incluyen copolímeros de tipo ABA (por ejemplo, estireno-EP-estireno) (en los que "EP" se refiere a etileno-propileno) o polímeros AB (por ejemplo, estireno-EP), estireno-b-butadieno y estireno-butadieno(etileno propileno) b-hidrogenado KRATON, disponible de Kraton Polymers U.S. LLC de Houston, TX; y poliéster-óxido de b-etileno SYMPATEX, disponible de SympaTex Technologies Inc. de Hampton, NH. Se pueden usar diversas combinaciones de polímeros no reactivos si se desea.

Si se desea, se puede usar un polímero no reactivo en una cantidad que no afecte negativamente a los efectos positivos de la reticulación que se produce al usar un polímero que tiene hidrógenos activos.

Polímeros no reactivos adicionales como poli(fluoruro de vinilideno), poliestireno sindiotáctico, copolímeros de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno, poli(acetato de vinilo), polímeros de adición amorfos tales como poliestireno, poli(cloruro de vinilo) y sus diversos copolímeros, y poli(metacrilato de metilo) y sus diversos copolímeros se puede hilar en solución con relativa facilidad porque son solubles o dispersables en una variedad de disolventes y combinaciones de disolventes a bajas presiones y temperaturas. Sin embargo, los polímeros altamente cristalinos como el polietileno y el polipropileno típicamente requieren disolventes o combinaciones de disolventes a alta temperatura y alta presión para hilarse en solución. Por lo tanto, el hilado en solución del polietileno y el polipropileno es muy difícil.

Un aspecto de la divulgación es la utilidad de dichos materiales de fibra fina a medida que se forman en una estructura de filtro tal como un medio filtrante. En dicha estructura, los materiales de fibra fina de la divulgación se forman en y adhieren a un sustrato filtrante (es decir, sustrato de filtración). Como sustratos filtrantes se pueden usar sustratos de fibra natural y fibra sintética. Los ejemplos incluyen soportes o telas obtenidos por unión por hilado o soplado en estado fundido, tejidos y no tejidos de fibras sintéticas, materiales celulósicos y fibras de vidrio. Los materiales plásticos tipo pantalla, tanto extrudidos como perforados, son otros ejemplos de sustratos filtrantes, como son las membranas de ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF) de polímeros orgánicos. Los ejemplos de materiales no tejidos sintéticos incluyen materiales no tejidos de poliéster, materiales no tejidos de poliolefina (por ejemplo, polipropileno) o materiales no tejidos combinados de los mismos. Los sustratos de tipo lámina (por ejemplo, bandas no tejidas celulósicas o sintéticas) son la forma típica de los sustratos filtrantes. Sin embargo, la conformación y la estructura del material filtrante las seleccionan en general el ingeniero de diseño y dependen de la aplicación particular de filtración.

Una construcción de medio filtrante de acuerdo con la presente divulgación puede incluir una capa de material fibroso grueso permeable (es decir, medio o sustrato) que tiene una primera superficie. Una primera capa del medio de fibra fina se dispone preferentemente sobre la primera superficie de la capa de medio fibroso grueso permeable.

Preferentemente, la capa de material fibroso grueso permeable comprende fibras que tienen un diámetro promedio de al menos 5 μm , y más preferentemente al menos 12 μm , e incluso más preferentemente al menos 14 μm . Preferentemente, las fibras gruesas tienen un diámetro promedio no mayor de 50 μm .

Además, preferentemente, el material fibroso grueso permeable comprende un medio que tiene un peso base no mayor de 260 gramos/metro² (g/m²), y más preferentemente no mayor de 150 g/m². Preferentemente, el material fibroso grueso permeable comprende un medio que tiene un peso base de al menos 0,5 g/m², y más preferentemente al menos 8 g/m². Preferentemente, la primera capa de medio fibroso grueso permeable tiene un grosor de al menos 12 μm (0,0005 pulgadas), y más preferentemente un grosor de al menos 25,4 μm (0,001 pulgadas). Preferentemente, la primera capa de medio fibroso grueso permeable tiene un grosor no mayor de 762 μm (0,030 pulgadas). Típicamente y preferentemente, la primera capa de medio fibroso grueso permeable tiene un grosor de 25,4 μm (0,001 pulgadas) a 762 μm (0,030 pulgadas). Preferentemente, la primera capa de medio fibroso grueso permeable tiene una permeabilidad de Frazier (presión diferencial ajustada a 12,7 mm (0,5 pulgadas) de agua) de al menos 2 metros/minuto (m/min). Preferentemente, la primera capa de medio fibroso grueso permeable tiene una permeabilidad de Frazier (presión diferencial ajustada a 12,7 mm (0,5 pulgadas) de agua) no mayor de 900 m/min. En disposiciones preferentes, la primera capa de material fibroso grueso permeable comprende un material que, si se evalúa por separado del resto de la construcción mediante la prueba de permeabilidad de Frazier, presentaría una permeabilidad de al menos 1 m/min, y preferentemente al menos 2 m/min. En disposiciones preferentes, la primera capa de material fibroso grueso permeable comprende un material que, si se evalúa por separado del resto de la construcción mediante la prueba de permeabilidad de Frazier, presentaría una permeabilidad no mayor de 900 m/min, y típicamente y preferentemente de 2-900 m/min. En el presente documento, cuando se hace referencia a la eficacia, a menos que se especifique de otro modo, se hace referencia a la eficacia cuando se mide de acuerdo con ASTM-1215-89, con partículas esféricas de poliestireno monodisperso de 0,78 μm , a 6,1 m/min (20 pies por minuto), como se describe en el presente documento.

Las fibras finas de la divulgación se pueden preparar usando una variedad de técnicas que incluyen hilado electrostático, hilado en húmedo, hilado en seco, hilado en fundido, hilado por extrusión, hilado directo, hilado en gel, etc.

5 En el presente documento, una fibra "fina" tiene un diámetro promedio de fibra no mayor de 10 μm . Típicamente, esto significa que una muestra de una pluralidad de fibras de la presente divulgación tiene un diámetro promedio de fibra no mayor de 10 μm . Preferentemente, dichas fibras tienen un diámetro promedio no mayor de 5 μm , más preferentemente no mayor de 2 μm , incluso más preferentemente no mayor de 1 μm , e incluso más preferentemente no mayor de 0,5 μm . Preferentemente, dichas fibras tienen un diámetro promedio de al menos 0,005 μm , más preferentemente al menos 0,01 μm , e incluso más preferentemente al menos 0,05 μm .

10 Las fibras finas se recogen en una capa de soporte durante, por ejemplo, la formación por hilado electrostático o hilado en fundido, y a menudo se tratan térmicamente después de la preparación de la fibra. Preferentemente, la capa de material de fibra fina se dispone sobre una primera superficie de una capa de medio fibroso grueso permeable (es decir, capa de soporte) como una capa de fibra. Además, preferentemente la primera capa de material de fibra fina dispuesta sobre la primera superficie de la primera capa de material fibroso grueso permeable
15 tiene un grosor total que no es mayor de 50 μm , más preferentemente no mayor de 30 μm , incluso más preferentemente no mayor de 20 μm , y lo más preferentemente no mayor de 10 μm . Típicamente y preferentemente, el grosor de la capa de fibra fina está dentro de un grosor de 1-20 veces (a menudo 1-8 veces, y más preferentemente no más de 5 veces) el diámetro promedio de fibra fina usado para preparar la capa. En determinados modos de realización, la capa de fibra fina tiene un grosor de al menos 0,05 μm .

20 En un procedimiento de hilado de fibras para preparar las fibras finas de la divulgación, el polímero que se está hilando se convierte típicamente en un estado fluido (por ejemplo, por disolución en disolvente o por fusión). A continuación, se fuerza el paso del polímero fluido a través de la hilera, donde el polímero se enfría a un estado gomoso y, a continuación, a un estado solidificado. La composición de aldehído puede migrar a la superficie a medida que el polímero fluido transiciona hasta un estado sólido. El hilado en húmedo se usa típicamente para
25 polímeros que necesitan disolverse en un disolvente para hilarse. La hilera se sumerge en un baño químico que provoca que la fibra precipite y, a continuación, solidifique a medida que emerge. El procedimiento recibe su nombre de este baño "húmedo". El acrílico, rayón, aramida, modacrílico y spandex se producen por medio de este procedimiento. El hilado en seco también se usa para polímeros que se disuelven en un disolvente. Se diferencia en que la solidificación se logra a través de la evaporación del disolvente. Esto se logra normalmente mediante una corriente de aire o gas inerte. Debido a que no existe un líquido precipitante involucrado, no es necesario secar la fibra, y el solvente se recupera más fácilmente. El hilado en fundido se usa para polímeros que se pueden fundir. El polímero solidifica por enfriamiento después de extrudirse de la hilera.

En un procedimiento típico, se suministran microesferas o gránulos del polímero sólido a una extrusora. Las microesferas se comprimen, calientan y funden mediante un tornillo de extrusión y, a continuación, se suministran a una bomba de hilado y dentro de la hilera. Un procedimiento de hilado directo evita la etapa de las microesferas de
35 polímero sólido. El fundido de polímero se produce a partir de las materias primas y, a continuación, a partir del finalizador de polímeros directamente bombeado a la fábrica de hilados. El hilado directo se aplica principalmente durante la producción de fibras y filamentos de poliéster y se dedica a una alta capacidad de producción (> 100 toneladas/día). El hilado en gel, también conocido como hilado en seco-húmedo, se usa para obtener alta
40 resistencia u otras propiedades especiales en las fibras. El polímero está en un estado de "gel", solo parcialmente líquido, lo que mantiene las cadenas de polímero unidas de cierta manera entre sí. Estos enlaces producen fuertes fuerzas entre cadenas en la fibra, lo que incrementa su resistencia a la tracción. Las cadenas de polímeros dentro de las fibras también tienen un gran grado de orientación, que incrementa la resistencia. Las fibras se secan primero al aire y, a continuación, se enfrían adicionalmente en un baño líquido. Algunas fibras de polietileno y aramida de alta resistencia se producen a través de este procedimiento.

Una alternativa para preparar las fibras finas de la divulgación es un procedimiento de soplado en estado fundido. El soplado en estado fundido (MB) es un procedimiento para producir redes o artículos fibrosos directamente a partir de polímeros o resinas usando aire a alta velocidad u otra fuerza apropiada para atenuar los filamentos. Este procedimiento es único porque se usa casi exclusivamente para producir microfibras en lugar de fibras con el
50 tamaño de fibras textiles normales. En general, las microfibras MB tienen diámetros en el intervalo de 2 a 4 μm (micrómetros o micras o μm), aunque pueden ser tan pequeñas como 0,1 μm y tan grandes como 10 a 15 μm . Las diferencias entre las telas no tejidas MB y otras telas no tejidas, tales como el grado de suavidad, cobertura u opacidad, y la porosidad se pueden trasladar, en general, a diferencias en el tamaño del filamento. Desde el momento en que el polímero fundido extrude desde los orificios del troquel, las corrientes de aire caliente a alta
55 velocidad (que salen de los lados superior e inferior de la boquilla del troquel) atenúan las corrientes de polímero para formar microfibras. A medida que la corriente de aire caliente que contiene las microfibras avanza hacia la pantalla del colector, arrastra una gran cantidad de aire circundante (también llamado aire secundario) que enfría y solidifica las fibras. Posteriormente, las fibras solidificadas se depositan aleatoriamente sobre la pantalla de recolección, formando una red no tejida autoadherida. En general, las fibras se depositan de forma aleatoria (y también altamente enmarañadas) debido a las turbulencias en la corriente de aire, pero existe un pequeño sesgo en la dirección de la máquina debido a cierta direccionalidad impartida por el colector móvil. La velocidad del colector y la distancia al colector desde la boquilla del troquel se pueden variar para producir una variedad de bandas sopladas

en estado fundido. Normalmente se aplica un vacío al interior de la pantalla del colector para extraer el aire caliente y potenciar el procedimiento de depósito de las fibras.

Cualquiera de los procedimientos enumerados anteriormente para preparar la fibra fina de la divulgación se puede usar para preparar el material fibroso grueso permeable para el sustrato de filtración. Las técnicas de unión por hilado también se pueden usar para preparar el material fibroso grueso permeable para el sustrato de filtración. Las telas obtenidas por unión por hilado se producen depositando filamentos extrudidos e hilados sobre una cinta colectora de manera aleatoria uniforme, seguido de unión de las fibras. Las fibras se separan durante el procedimiento de depósito en la red mediante chorros de aire o cargas electrostáticas. Normalmente, la superficie colectora está perforada para evitar que la corriente de aire se desvíe y transporte las fibras de manera incontrolada. La unión imparte resistencia e integridad a la red mediante la aplicación de rodillos calientes o agujas calientes para fundir parcialmente el polímero y fusionar las fibras. Como la orientación molecular incrementa el punto de fusión, las fibras que no están muy estiradas se pueden usar como fibras de unión térmica. El polietileno o los copolímeros de etileno-propileno aleatorios se usan como sitios de unión de bajo punto de fusión. Los productos obtenidos por unión por hilado se emplean en refuerzos de moquetas, geotextiles y productos médicos/de higiene desechables. Dado que la producción de telas se combina con la producción de fibras, el procedimiento es, en general, más económico que cuando se usa fibra cortada para preparar telas no tejidas. El procedimiento de hilado es similar a la producción de hilos de filamento continuo y utiliza condiciones de extrudidora similares para un polímero dado. Las fibras se forman cuando el polímero fundido sale de las hileras y se enfría con aire frío. El objetivo del procedimiento es producir una red ancha y, por lo tanto, se colocan muchas hileras una al lado de la otra para generar suficientes fibras en todo el ancho total. La agrupación de hileras se denomina a menudo "bloque" o "batería". En la producción comercial se usan dos o más bloques en tandem para incrementar la cobertura de las fibras.

En un procedimiento de unión por hilado, antes del depósito en una cinta o pantalla en movimiento, la salida de una hilera consiste normalmente en cien o más filamentos individuales que se deben atenuar para orientar las cadenas moleculares dentro de las fibras para incrementar la resistencia de la fibra y disminuir la extensibilidad. Esto se logra estirando rápidamente las fibras de plástico inmediatamente después de salir de la hilera. En la práctica, las fibras se aceleran mecánica o neumáticamente. En la mayoría de los procedimientos, las fibras se aceleran neumáticamente en múltiples haces de filamentos; sin embargo, se han descrito otras disposiciones en las que una fila o filas de filamentos individuales alineadas linealmente se acelera neumáticamente.

En un procedimiento tradicional de unión por hilado de tejidos se logra cierta orientación de las fibras devanando los filamentos a una velocidad de aproximadamente 3.200 m/min para producir hilos parcialmente orientados (POY). Los POY se pueden estirar mecánicamente en una etapa separada para potenciar su resistencia. En la producción por unión por hilado, los haces de filamentos se orientan parcialmente mediante velocidades de aceleración neumática de 6.000 m/min o mayores. Dichas altas velocidades dan como resultado una orientación parcial y altas tasas de formación de red, en particular para estructuras livianas (17 g/m²). La formación de redes anchas a altas velocidades es una operación altamente productiva.

Para muchas aplicaciones, la orientación parcial de las fibras gruesas del sustrato filtrante incrementa la resistencia y disminuye la extensibilidad suficientemente para proporcionar un tejido funcional (ejemplos: material de cobertura de pañales). Sin embargo, algunas aplicaciones, tales como el refuerzo de moquetas principal, requieren filamentos con una resistencia a la tracción muy alta y un bajo grado de extensión. Para dicha aplicación, los filamentos se estiran sobre rodillos calentados con una proporción de estiramiento típica de 3,5:1. A continuación, los filamentos se aceleran neumáticamente sobre una cinta o pantalla móvil. Este procedimiento es más lento, pero da redes más fuertes.

La red obtenida por unión por hilado se forma mediante el depósito neumática de los haces de filamentos sobre la cinta móvil. Una pistola neumática usa aire a alta presión para mover los filamentos a través de un área restringida de menor presión, pero a mayor velocidad como en un tubo Venturi. Para que la red logre la máxima uniformidad y cobertura, los filamentos individuales se pueden separar antes de llegar a la cinta. Esto se consigue induciendo una carga electrostática en el haz mientras está bajo tensión y antes del depósito. La carga se puede inducir triboeléctricamente o aplicando una carga de alto voltaje. La primera es un resultado de frotar los filamentos contra una superficie conductora conectada a tierra. La carga electrostática en los filamentos puede ser de al menos 30.000 unidades electrostáticas por metro cuadrado (ues/m²).

Las fibras finas de la divulgación se pueden preparar preferentemente usando el procedimiento de hilado electrostático. Un aparato de electrohilado adecuado para formar las fibras finas incluye un depósito en el que está contenida la solución de formación de fibras finas y un dispositivo emisor, que consiste en general en una parte giratoria que incluye una pluralidad de orificios desplazados. A medida que gira en el campo electrostático, el campo electrostático acelera una gota de la solución en el dispositivo emisor hacia el medio colector. Frente al emisor, pero separado del mismo, hay una rejilla sobre la que se sitúa el medio colector (es decir, un sustrato o sustrato combinado). Se puede extraer aire a través de la rejilla. Se mantiene un potencial electrostático de alto voltaje entre el emisor y la rejilla por medio de una fuente de voltaje electrostático adecuada. El sustrato se sitúa entre el emisor y la rejilla para recoger la fibra.

Específicamente, el potencial electrostático entre la rejilla y el emisor imparte una carga al material que provoca que se salga líquido de él como fibras finas que se estiran hacia la rejilla donde llegan y se recogen en el sustrato. En el caso del polímero en solución, una parte del disolvente se evapora de las fibras durante su vuelo hasta el sustrato. Las fibras finas se unen a las fibras del sustrato a medida que el disolvente continúa evaporándose y la fibra se enfría. La intensidad del campo electrostático se selecciona para garantizar que, a medida que el material polimérico se acelera desde el emisor hasta el medio de recolección, la aceleración sea suficiente para convertir el material polimérico en una estructura de microfibra o nanofibra muy fina. Incrementar o ralentizar la velocidad de avance del medio de recogida puede depositar más o menos fibras emitidas sobre el medio de formación, permitiendo de este modo controlar el grosor de cada capa depositada sobre ellos. Normalmente, los procedimientos de electrohilado usan soluciones de polímeros a una concentración de sólidos de un 5-20 % (en polímero). Los disolventes que son seguros y fáciles de usar son deseables en aplicaciones industriales. Por otra parte, las fibras formadas con dichos disolventes necesitan a menudo sobrevivir y tener un buen comportamiento en una amplia variedad de entornos.

Se pueden fabricar medios filtrantes con alta eficacia de eliminación utilizando los polímeros y fibras de la presente divulgación. Las propiedades típicas de los medios filtrantes se muestran en la Tabla 1. En la Tabla 1, la eficacia LEFS (lámina plana de baja eficacia) se refiere a la eficacia de eliminación de partículas de látex de 0,78 μm a una velocidad de entrada de 0,31 m/min (20 pies/minuto (ft/min)) cuando se somete a prueba de acuerdo con ASTM-1215-89.

Tabla 1

Parámetros típicos de fibras				
Diámetro (tamaño) de fibra	0,01-2	0,05-0,8	0,1-0,5	(μm)
Grosor de capa	0,1-8	0,4-5	0,8-4	(μm)
Eficacia	Al menos 75 %	75-90 %	80-85 %	(LEFS)

Las fibras finas de la presente divulgación en forma de una capa dispuesta sobre un sustrato de filtración se pueden fabricar en elementos filtrantes, incluyendo filtros de panel plano, filtros de cartucho u otros componentes de filtración. Ejemplos de dichos elementos filtrantes se describen en las patentes de EE. UU. n.º 6.746.517; 6.673.136; 6.800.117; 6.875.256; 6.716.274 y 7.316.723. Los elementos filtrantes que cumplen una calificación MERV 15 o superior se pueden fabricar usando medios filtrantes (es decir, una capa de fibra fina sobre un sustrato) de la presente divulgación con una eficacia LEFS de un 90 % o más (de acuerdo con ASTM-1215-89). MERV es un acrónimo de valor mínimo de notificación de eficacia (Minimum Efficiency Reporting Value); es una clasificación para elementos filtrantes para el rendimiento de caída de presión y eficacia de eliminación según el estándar 52.2 de ASHRAE. Las mediciones de eficacia y de caída de presión asociadas con las clasificaciones MERV individuales se dan en la Tabla 2 (en la que "<" significa menor de, y ">" significa mayor de o igual a; "mm WG (pulg. WG)" significa milímetro (pulgada) de columna de agua o simplemente "mm H₂O (pulg. H₂O)").

Tabla 2

Valores mínimos de notificación de eficacia (MERV), estándar 52.2 de ASHRAE						
Numero de grupo	Clasificación MERV	E1 Eficacia de tamaño de partícula (PSE) promedio 0,3 - 1,0 μm	E1 Eficacia de tamaño de partícula (PSE) promedio 1,0 - 3,0 μm	E1 Eficacia de tamaño de partícula (PSE) promedio 3,0 - 10,0 μm	Retención promedio (ASHRAE 52.1)	Resistencia final mínima (mm (pulg.) W.G.)
1	MERV 1	-	-	< 20 %	< 65 %	7,62 (0,3)
	MERV 2	-	-	< 20 %	65 - 69,9 %	7,62 (0,3)
	MERV 3	-	-	< 20 %	70 - 74,9 %	7,62 (0,3)
	MERV 4	-	-	< 20 %	$\geq$ 75 %	7,62 (0,3)
2	MERV 5	-	-	20 % - 34,9 %	-	15,24 (0,6)
	MERV 6	-	-	35 % - 49,9 %	-	15,24 (0,6)

	MERV 7	-	-	50 % - 69,9 %	-	15,24 (0,6)
	MERV 8	-	-	70 % - 84,9 %	-	15,24 (0,6)
3	MERV 9	-	< 50 %	≥ 85 %	-	25,4 (1,0)
	MERV 10	-	50 % - 64,9 %	≥ 85 %	-	25,4 (1,0)
	MERV 11	-	65 % - 79,9 %	≥ 85 %	-	25,4 (1,0)
	MERV 12	-	80 % - 89,9 %	≥ 85 %	-	25,4 (1,0)
4	MERV 13	< 75 %	≥ 90 %	≥ 90 %	-	35,56 (1,4)
	MERV 14	75 % - 84,9 %	≥ 90 %	≥ 90 %	-	35,56 (1,4)
	MERV 15	85 % - 94,9 %	≥ 90 %	≥ 90 %	-	35,56 (1,4)
	MERV 16	≥ 95 %	≥ 90 %	≥ 90 %	-	35,56 (1,4)

Ejemplos

Los objetivos y ventajas de la presente divulgación se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero los materiales y cantidades particulares de los mismos que se mencionan en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no se deben interpretar para limitar indebidamente la presente divulgación.

5 Procedimientos de prueba

ESCA

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

Prueba de inmersión en etanol

Una muestra de fibras finas en forma de una capa dispuesta sobre un sustrato se sumerge en etanol (190 proof) en condiciones ambientales. Después de 1 minuto, la muestra se retira, se seca y se evalúa la cantidad de eficacia de capa de fibras finas retenida según se determina de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente de EE. UU. n.º 6.743.273 ("Fine fiber layer efficiency retained"). La cantidad de fibras finas retenidas se informa como un porcentaje de la cantidad inicial de fibras finas y se denomina "eficacia de capa de fibras finas retenida". Esto proporciona una buena indicación de si el grado de reticulación alcanzado era suficiente para proteger el material en masa del ataque/disolución en etanol.

Prueba de inmersión en agua caliente

Una muestra de fibras finas en forma de una capa dispuesta sobre un sustrato se sumerge en agua previamente calentada a una temperatura de 60 °C (140 °F). Después de 5 minutos, la muestra se retira, se seca y se evalúa la cantidad de eficacia de capa de fibras finas retenida según se determina de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente de EE. UU. n.º 6.743.273 ("Fine fiber layer efficiency retained"). La cantidad de fibras finas retenidas se informa como un porcentaje de la cantidad inicial de fibras finas y se denomina "eficacia de capa de fibras finas retenida". Esto proporciona una buena indicación de si el grado de reticulación alcanzado era suficiente para proteger el material en masa del ataque/disolución en agua caliente.

Preparación de fibras finas

35 Ejemplos de referencia

El **Ejemplo de referencia 1** (Ejemplo 5 de Chung *et al.*, patente de EE UU. n.º 6.743.273) utiliza la formación de una capa de recubrimiento superficial mediante la incorporación de oligómeros de *p-terc*-butilfenol, un aditivo que protege las fibras finas de los ambientes húmedos.

Un procedimiento alternativo para mejorar la resistencia ambiental implica combinar un polímero autoreticulable y un polímero no autoreticulable, lo que da como resultado la formación de una estructura 20 que es análoga a una RN (red interpenetrante) o semi-IPN (red semi-interpenetrante), en el que el polímero no reticulable no se redisuelve después del electrohilado y el tratamiento térmico. El **Ejemplo de referencia 2** (Ejemplo 6 de Chung *et al.*, patente de EE UU. n.º 6.743.273) describe cómo se puede lograr dicha estructura.

Finalmente, el **Ejemplo de referencia 3** (Ejemplo 6B de Chung *et al.*, patente de EE UU. n.º 6.743.273) combina las metodologías de recubrimiento de superficie y reticulación descritas en los Ejemplos de referencia 1 y 2, en el que se consigue una mejora significativa en la resistencia ambiental de la fibra fina. En este procedimiento existen tres componentes importantes: un polímero formador de fibra no autoreticulable, un polímero formador de fibra autoreticulable y un aditivo formador de superficie no reticulable.

Ejemplo 1

Se prepararon soluciones de resina de copolímero de nylon (SVP 651 obtenida de Shakespeare Co., Columbia, SC, un terpolímero que tiene un peso molecular promedio en número de 21.500-24.800 que comprende un 45 % de nylon-6, un 20 % de nylon-6,6 y un 25 % de nylon-6,10) disolviendo el polímero en alcohol (etanol, 190 proof) y calentándolo a 60 °C para producir una solución con un 9 % de sólidos. Después de enfriar, a la solución se le añadió una resina de melamina-formaldehído (es decir, agente de reticulación) (CYMEL 1133 obtenido de Cytec Industries de West Paterson, NJ). La proporción en peso de resina de melamina-formaldehído y nylon fue de 20:100 partes en peso. Además, a la solución se le añadió ácido *p*-toluensulfónico (7 %, basado en sólidos poliméricos). La solución se agitó hasta uniformidad y, a continuación, se electrohiló para formar una capa de fibra fina sobre un sustrato de filtración. Para este ejemplo, se usó un voltaje de 50 kV para formar la capa de fibra fina sobre un material de sustrato que se mueve a una velocidad de línea de 2,74 m/min (9 ft/min) a una distancia de 101,6 mm (4 pulgadas) del emisor. El material del sustrato era un medio húmedo de celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 448) con un peso base promedio de 2,89 kg/m² (68,6 lb/3000 ft²), un grosor promedio de 279,4 µm (0,011 pulgadas (pulg.)) y una permeabilidad de Frazier promedio de 4,88 m/min (16 ft/min). Las fibras finas dispuestas sobre el sustrato se trataron térmicamente a 140 °C durante 10 minutos. La capa de medio formada tenía una eficacia LEFS inicial de un 76,5 % y una caída de presión inicial de 22,1 mm (0,87 pulg.) de agua. En este contexto, "inicial" significa antes de cualquier prueba de inmersión en etanol o agua. Véanse los resultados de las pruebas en la Figura 2.

Ejemplo 2 y 3

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se usaron proporciones en peso de 40:100 (Ejemplo 2) y 60:100 (Ejemplo 3) de la resina de melamina-formaldehído y el nylon. El Ejemplo 2 tenía una eficacia LEFS inicial de un 78,1% y una caída de presión inicial de 22,86 mm (0,90 pulg.) de agua. El Ejemplo 3 tenía una eficacia LEFS inicial de un 80,3% y una caída de presión inicial de 23,11 mm (0,91 pulg.) de agua. En este contexto, "inicial" significa antes de cualquier prueba de inmersión en etanol o agua. Véanse los resultados de las pruebas en la Figura 2.

Ejemplos 4-8

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se usaron proporciones en peso de 20:100 (Ejemplo 4), 40:100 (Ejemplo 5), 60:100 (Ejemplo 6), 80:100 (Ejemplo 7) o 100:100 (Ejemplo 8) de una resina de melamina-formaldehído (CYMEL 1135) y nylon. Además, las fibras finas dispuestas sobre el sustrato descrito en el Ejemplo 1 se trataron térmicamente a 140 °C durante tiempos de permanencia de 0 segundos, 10 segundos, 15 segundos, 20 segundos o 10 minutos. Véanse los resultados de las pruebas en la **Figura 3**. En la **Tabla 3** se muestran datos adicionales para las muestras de medios de los Ejemplos 4-8.

Tabla 3

Polímero de fibra fina	Eficacia LEFS (compuesta)	Caída de presión mm H ₂ O (pulg. H ₂ O)
Ej. 4 (10 min de tratamiento térmico)	78,6	
Ej. 5 (10 min de tratamiento térmico)	77,8	
Ej. 6 (10 min de tratamiento térmico)	89,8	20,32 (0,8)

Ej. 7 (10 min de tratamiento térmico)	87,8	20,57 (0,81)
Ej. 8 (10 min de tratamiento térmico)	85,2	16,56 (0,77)
Ej. ref. 2	78,1	21,34 (0,84)

Ejemplos 9-11

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se usaron pesos iguales del copolímero de nylon y resina de melamina-formaldehído. El Ejemplo 9 se formó en un medio húmedo de celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 448) con un peso base promedio de 31,12 kg/278,71 m² (68,6 lb/3000 ft²), un grosor promedio de 279,4 µm (0,011 pulg.) y una permeabilidad de Frazier promedio de 4,88 m/min (16 ft/min). El Ejemplo 10 se formó en un medio húmedo de poliéster/celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 352) con un peso base promedio de 31,75 kg/278,71 m² (70 lb/3000 ft²), un grosor promedio de 3,05 mm (0,012 pulg.) y una permeabilidad de Frazier promedio de 4,27 m/min (14 ft/min), y el Ejemplo 11 se formó en un medio húmedo de poliéster/vidrio de Hollingsworth and Vose (Grado FA 316) con un peso base promedio de 31,75 kg/278,71 m² (70 lb/3000 ft²), un grosor promedio de 3,05 mm (0,021 pulg.) y una permeabilidad de Frazier promedio de 9,45 m/min (31 ft/min). Véanse los resultados de las pruebas en las **Figuras 1, 4A/B y 5**.

Ejemplo 12

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se usó una resina de melamina-formaldehído diferente (vendida como RESIMENE HM 2608 de INEOS Melamines) y una proporción en peso de nylon:melamina-formaldehído de 100:40. La muestra de fibra fina se formó un medio húmedo de celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 448) con un peso base promedio de 31,12 kg/278,71 m² (68,6 lb/3000 ft²), un grosor promedio de 279,4 µm (0,011 pulg.) y una permeabilidad de Frazier promedio de 4,88 m/min (16 ft/min). Véanse los resultados de las pruebas en la **Figura 15**.

Ejemplos 13-15

Se repitió el Ejemplo 12, excepto que se usó una combinación del copolímero de nylon y un polímero no reactivo (poli(4-vinil piridina) (P4VP)) usando una solución de nylon con un 6 % de sólidos en etanol. La proporción en peso de nylon y P4VP fue de 100:50. Se usaron las resinas de melamina-formaldehído de los Ejemplos 1 y 12. Para los Ejemplos 13 y 14, las proporciones en peso de nylon y resina de melamina-formaldehído (SVP 651:CYML 1133) fueron de 100:40 y 100:100, respectivamente. Para el Ejemplo 15, la proporción en peso de nylon y resina de melamina-formaldehído (SVP 651:RESIMENE HM 2608) fue de 100:40. Las muestras se formaron un medio húmedo de celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 448) con un peso base promedio de 31,12 kg/278,71 m² (68,6 lb/3000 ft²), un grosor promedio de 279,4 µm (0,011 pulg.) y una permeabilidad de Frazier promedio de 4,88 m/min (16 ft/min). Véanse los resultados de las pruebas en la **Figura 15**.

Ejemplos 16-17

Se prepararon muestras de fibra fina utilizando poli(vinil butiral) ("PVB") 60T y 60HH donados por Kuraray America, Inc. de Houston, TX. De acuerdo con Kuraray, el porcentaje de grupos OH reactivos de 60T era de un 24-27 % y el de 60HH era de un 12-16 %. Para el 60T (Ejemplo 16) se preparó una solución al 7 % en etanol 190 proof, mientras que para el 60HH (Ejemplo 17) se preparó una solución al 6 % (las soluciones no se calentaron). Las soluciones empleadas para preparar las muestras de fibra fina también contenían resina de melamina-formaldehído (en el presente documento "ME" o simplemente "resina de melamina") (CYMEL 1133), de modo que la proporción en peso de ME y PVB era de 40:100. Se usó un catalizador ácido como en el Ejemplo 1. Una vez hiladas (usando el procedimiento del Ejemplo 1), las muestras de fibra fina se sometieron posteriormente a tratamiento térmico (como en el Ejemplo 1) para facilitar la reacción de reticulación entre los grupos OH presentes en el PVB y los grupos alcoxi (metoxi y butoxi en este caso) de la resina de melamina. Las muestras se formaron (como en el Ejemplo 1) un medio húmedo de celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 448) con un peso base promedio de 31,12 kg/278,71 m² (68,6 lb/3000 ft²), un grosor promedio de 279,4 µm (0,011 pulg.) y una permeabilidad de Frazier promedio de 4,88 m/min (16 ft/min). Véanse los resultados de las pruebas en la **Figura 16**.

Ejemplos 18-19

Se prepararon muestras de fibra fina utilizando poli(vinil butiral) ("PVB") 60T y 60HH donados por Kuraray America, Inc. de Houston, TX. El porcentaje de grupos OH reactivos de 60T era de un 24-27 % y el de 60HH era de un 12-16 %. Para el 60T (Ejemplo 18) se preparó una solución al 7 % en etanol 190 proof, mientras que para el 60HH (Ejemplo 19) se preparó una solución al 6 % (las soluciones no se calentaron). Las soluciones empleadas para preparar las muestras de fibra fina también contenían resina de melamina (RESIMENE HM 2608) en una cantidad tal que la proporción en peso de ME y PVB era de 40:100. Se usó un catalizador ácido como en el Ejemplo 1. Una vez hiladas (usando el procedimiento del Ejemplo 1), las muestras de fibra fina se sometieron posteriormente a tratamiento térmico (como en el Ejemplo 1) para facilitar la reacción de reticulación entre los grupos OH presentes en el PVB y los grupos alcoxi (metoxi y butoxi en este caso) de la resina de melamina. Las muestras se formaron (como en el Ejemplo 1) un medio húmedo de celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 448) con un peso base

promedio de 31,12 kg/278,71 m² (68,6 lb/3000 ft²), un grosor promedio de 279,4 µm (0,011 pulg.) y una permeabilidad de Frazier promedio de 4,88 m/min (16 ft/min). Véanse los resultados de las pruebas en la Figura 16.

Ejemplo 20

Se prepararon muestras de fibra fina usando ácido poliacrílico (PAA) obtenido de Aldrich Chemicals (Pm de aproximadamente 450.000; Tg de aproximadamente 106 °C). Las soluciones empleadas (en etanol 190 proof) para preparar las muestras de fibra fina también contenían resina de melamina (ME) (PAA:ME de 100:60) (CYMEL 1133). Las soluciones no se calentaron, pero se usó un catalizador ácido como en el Ejemplo 1. Una vez hiladas (usando el procedimiento del Ejemplo 1), las muestras de fibra fina se sometieron posteriormente a tratamiento térmico (como en el Ejemplo 1) para facilitar la reacción de reticulación entre los grupos COOH presentes en el PAA y los grupos alcoxi (metoxi y butoxi en este caso) de la resina de melamina. Las muestras se formaron (como en el Ejemplo 1) en los medios de celulosa del Ejemplo 1. El diámetro de fibra medido varió de 200 nm a 300 nm. Véanse los resultados de las pruebas en las Figuras 12 y 13.

Ejemplo 21

Se prepararon muestras de fibra fina utilizando poli(vinil butiral) ("PVB") 60T donado por Kuraray America, Inc. de Houston, TX. Las soluciones empleadas para preparar las muestras de fibra fina también contenían resina de melamina (ME) (PVB:ME de 100:60) (CYMEL 1133). Las soluciones no se calentaron, pero se usó un catalizador ácido como en el Ejemplo 1. Una vez hiladas (usando el procedimiento del Ejemplo 1), las muestras de fibra fina se sometieron posteriormente a tratamiento térmico (como en el Ejemplo 1) para facilitar la reacción de reticulación entre los grupos OH presentes en el PVB y los grupos alcoxi (metoxi y butoxi en este caso) de la resina de melamina. Las muestras se formaron (como en el Ejemplo 1) en los medios de celulosa del Ejemplo 1. El diámetro de fibra medido varió de 200 nm a 300 nm. Véanse los resultados de las pruebas en la Figura 14.

Ejemplos 22-24

Se prepararon muestras de fibra fina como en los Ejemplos 4-8 usando CYMEL 1135, excepto que se usaron proporciones en peso de 20:100 (Ejemplo 22), 40:100 (Ejemplo 23) y 100:100 (Ejemplo 24) de la resina de melamina-formaldehído y el nylon. Además, el material del sustrato sobre el que se recogieron las fibras finas era estacionario y las muestras se recogieron durante 5 minutos. Estas muestras fueron tratadas térmicamente a 140 °C durante 10 minutos. Véanse los resultados de las pruebas en la Tabla 4.

Ejemplos 25-29

Se prepararon muestras de fibra fina como en el Ejemplo 1 usando CYMEL 1133, excepto que se usaron proporciones en peso de 0:100 (Ejemplo 25 o "PA pura" (nylon sin resina de melamina-formaldehído)), 5:100 (Ejemplo 26), 10:100 (Ejemplo 27), 20:100 (Ejemplo 28) y 60:100 (Ejemplo 29) de la resina de melamina-formaldehído y el nylon. Además, el material del sustrato sobre el que se recogieron las fibras finas era estacionario y las muestras se recogieron durante 5 minutos. Y, una parte de cada muestra se trató térmicamente a 140 °C durante 10 minutos, y una parte no. Véanse los resultados de las pruebas en la Tabla 6.

Ejemplos 30-33

Se prepararon muestras de fibra fina como en el Ejemplo 1 usando CYMEL 1133, excepto que se usaron proporciones en peso de 60:100 (Ejemplos 30-32) y 40:100 (Ejemplo 33) de la resina de melamina-formaldehído y el nylon. Además, el material del sustrato sobre el que se recogieron las fibras finas se movía a una velocidad lineal de 1,52 m/min (5 ft/min). Véanse los resultados de las pruebas en la Tabla 7.

Resultados: Propiedades en masa de las fibras finas

Las muestras de fibra fina producidas en los Ejemplos 1-33 tenían un diámetro promedio de fibra no mayor de 10 µm. Típicamente, poseían diámetros promedio de fibra que variaban de 200 nm a 400 nm, medidos por microscopía electrónica de barrido (SEM). En algunas de las muestras se evaluó la morfología de las fibras, la eficacia de captura de partículas (LEFS - eficacia de captura de partículas en partículas de látex de 0,8 µm, funcionamiento en banco a 6,1 m/min (20 ft/min) según el estándar ASTM F1215-89), la resistencia a la humedad y la eficacia de reticulación.

Morfología de las fibras

Una característica clave de las fibras finas de la presente divulgación es la ausencia de cualquier efecto adverso de la composición de aldehído resinosa sobre las propiedades de formación de fibras del polímero usado. La Figura 1 compara las imágenes de SEM de las fibras obtenidas en el Ejemplo de referencia 2 y una fibra del Ejemplo 9 ("poliamida:melamina = 1:1" o nylon:melamina-formaldehído en una proporción en peso de 1:1). Ambas capas de fibra se formaron sobre el mismo material de sustrato. Claramente, tanto la formación de fibra como los diámetros de fibra resultantes son muy similares. La ausencia de un efecto adverso de la composición de aldehído resinosa (resina de melamina-formaldehído en este ejemplo) sobre la capacidad de formación de fibras del polímero (nylon

en este ejemplo) sugiere que la eficacia de captura de partículas tampoco se vería afectada en gran medida. La **Figura 2** confirma esta aserción con respecto a las fibras finas de los Ejemplos 1-3.

Cinética de reticulación

Además, la reacción de reticulación se puede llevar a cabo tan rápido como en el Ejemplo de referencia 2 (véase la **Figura 3**). La figura compara la cinética de reticulación de la fibra del Ejemplo de referencia 2 (un metoxi-metil nylon-6) con fibras finas de la presente divulgación (Ejemplos 4-8) comparando la cantidad de eficacia de capa de fibras finas retenida después de una prueba de inmersión en etanol (durante 1 min). Sumergir una muestra de fibra fina electrohilada en etanol da una buena indicación de si el grado de reticulación alcanzado era suficiente para proteger el material en masa del ataque/disolución. Todas las capas de fibra se formaron sobre el mismo sustrato. El tiempo de permanencia se refiere al tiempo de exposición a una temperatura elevada a la que se sometieron las muestras después de la formación de la fibra. La eficacia de fibras finas retenida en muestras sometidas a inmersión en etanol indica que la reticulación era suficiente para proporcionar la protección deseada.

Efecto del contenido de melamina-formaldehído en el comportamiento de humectación

Se midió el ángulo de contacto acuoso en las redes de fibras de los Ejemplos 22-24 para las diversas proporciones en peso de resina de melamina-formaldehído y nylon). La **Tabla 4** muestra un incremento del ángulo de humectación (en comparación con el Ejemplo de referencia 2), como se esperaba, pero la tendencia relativa al contenido de melamina-formaldehído no fue la esperada.

Tabla 4

Composición vs. ángulo de contacto

Composición	Inicial	Después de 5 s.	Después de 30 s.
Ej. ref. 2	69,4	68,7	67,4
Ej. 22	88,8	88,7	88,4
Ej. 23	81,3	81,1	81,0
Ej. 24	78,0	77,5	77,0

En los materiales de fibra del Ejemplo de referencia 2, las gotas se absorbieron en el sustrato después de 100 segundos. En los materiales de fibras finas de los Ejemplos 22-24, las gotas no desaparecieron después de 100 segundos.

Efecto del nivel de catalizador

El nivel de catalizador recomendado de resina de melamina-formaldehído es normalmente inferior a un 2 % de sólidos (para productos tridimensionales típicos, tales como películas). En el caso de fibras monodimensionales, se desea un mayor nivel de catalizador para obtener una velocidad de reticulación suficientemente rápida. Se cree que la especie de catalizador activa tiene que viajar a lo largo del eje de la fibra, en lugar de a lo largo de las direcciones tridimensionales normales. Por tanto, las concentraciones de catalizador preferentes son de al menos un 4 % en peso, en base a los sólidos poliméricos para velocidades de reticulación preferentes.

Resistencia ambiental

Añadir la resina de melamina-formaldehído da como resultado la reticulación y la protección de la superficie de la fibra debido a la migración de la resina de melamina-formaldehído. Los datos del ángulo de contacto descritos en la **Tabla 4** sugieren que, mientras la resina de melamina-formaldehído está en la superficie, la presencia de resina de melamina-formaldehído no dar lugar necesariamente a un ángulo de contacto mayor. Desde una perspectiva de resistencia ambiental, los efectos del etanol y la humedad se sometieron a prueba en diferentes medios filtrantes (lámina plana) de la fibra del Ejemplo de referencia 2 frente a las fibras finas de los Ejemplos 9-11 (proporción en peso de melamina-formaldehído y nylon de 1:1). Las **Figuras 4A y 4B** muestran que, después del baño por inmersión en etanol y agua caliente, ambos materiales demuestran niveles similares de eficacia de capa de fibras finas retenida.

Para someter a prueba el impacto a largo plazo de los ambientes húmedos, los medios filtrantes se sometieron a prueba en una cámara de temperatura-humedad (THC) (los tiempos de exposición están en el eje de abscisas; procedimiento de prueba como se describe en la patente de EE UU. n.º 6.743.273 en la que T = 60 °C (140 °F), 100 % HR y caudal de 3,048 m/min (10 ft/min). En la **Figura 5**, las fibras de los Ejemplos 9-11 presentan claramente una mejor resistencia a la humedad al 100 % de HR (humedad relativa) y 60 °C (140 °F) debido a la capacidad de migración superficial y de reticulación del aditivo melamina-formaldehído. También se incluyen en la gráfica los resultados del Ejemplo de referencia. Se usaron tres sustratos diferentes como se describe en la **Tabla 5**. Los datos adicionales para las muestras de medios filtrantes usados en las **Figuras 4-5** se muestran en la **Tabla 5**. En la **Tabla 5**, "inicial" significa antes de cualquier prueba de inmersión en etanol o agua.

Tabla 5

Polímero de fibra fina	Sustrato	Eficacia LEFS (compuesta)	Caída de presión mm H ₂ O (pulg. H ₂ O)
Figura 4A			
Ej. 9	1	84,6 (inicial)	21,84 (0,86) (inicial)
Ej. ref. 2	1	83,8 (inicial)	22,10 (0,87) (inicial)
Ej. 10	2	76 (inicial)	22,35 (0,88) (inicial)
Ej. ref. 2	2	74,5 (inicial)	22,35 (0,88) (inicial)
Ej. 11	3	74,8 (inicial)	12,7 (0,5) (inicial)
Ej. ref. 2	3	71,3 (inicial)	13,21 (0,52) (inicial)
Figura 4B			
Ej. 9	1	81,6 (inicial)	21,34 (0,84) (inicial)
Ej. ref. 2	1	77,6 (inicial)	20,07 (0,79) (inicial)
Ej. 10	2	72,7 (inicial)	21,34 (0,84) (inicial)
Ej. ref. 2	2	66,8 (inicial)	19,56 (0,77) (inicial)
Ej. 11	3	76,7 (inicial)	12,45 (0,49) (inicial)
Ej. ref. 2	3	69,6 (inicial)	13,72 (0,54) (inicial)
Figura 5			
Ej. 9	1	84,1 (inicial)	21,08 (0,83)
Ej. ref. 2	1	83,4 (inicial)	20,83 (0,82)
Ej. 10	2	81,3 (inicial)	23,37 (0,92)
Ej. ref. 2	2	80,5 (inicial)	21,84 (0,86)
Ej. 11	3	73 (inicial)	11,68 (0,46)
Ej. ref. 2	3	73,4 (inicial)	13,46 (0,53)
Sustrato 1: medio húmedo de celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 448) con un peso base promedio de 31,12 kg/278,71 m ² (68,6 lb/3000 ft ²), un grosor promedio de 279,4 µm (0,011 pulg.) y una permeabilidad de Frazier promedio de 4,88 m/min (16 ft/min).			
Sustrato 2: medio húmedo de poliéster/celulosa de Hollingsworth and Vose (Grado FA 352) con un peso base promedio de 31,75 kg/278,7 m ² (70 lb/3000 ft ²), un grosor promedio de 304,8 µm (0,012 pulg.) y una permeabilidad de Frazier promedio de 4,27 m/min (14 ft/min).			
Sustrato 3: medio húmedo de poliéster/vidrio de Hollingsworth and Vose (Grado FA 316) con un peso base promedio de 31,75 kg/278,71 m ² (70 lb/3000 ft ²), un grosor promedio de 533,4 µm (0,021 pulg.) y una permeabilidad de Frazier promedio de 9,45 m/min (31 ft/min).			

Efecto de diferentes resinas de melamina-formaldehído

La **Figura 15** muestra los datos de eficacia de capa de fibras finas retenida (después de la exposición a la prueba de inmersión en alcohol) para las fibras finas de los Ejemplos 2 y 12-13. Estos datos demuestran que las fibras finas de la divulgación se pueden formar usando diferentes tipos de resina de melamina-formaldehído (Ejemplo 2 usando CYMEL 1133 y Ejemplo 12 usando RESIMENE HM 2608). CYMEL 1133 no se autoretícula, mientras que RESIMENE HM2608 sí se autoretícula. Las fibras finas de los Ejemplos 13-15 demuestran que la retención de la eficacia de capa de fibras finas se puede controlar por la cantidad y tipo de resina de melamina-formaldehído.

Efecto del número de grupos hidrógeno activos en LEFS

La **Figura 16** demuestra que, incluso con porcentajes bajos de grupos hidrógeno activos (12-16 % de grupos OH), se logró una buena reticulación de fibras (como se demuestra con los resultados LEFS tras inmersión en etanol) en los Ejemplos 16-19.

Resultados: Propiedades de la superficie de las fibras finas

5 Análisis de superficie de los datos de XPS de fibras finas de resina de poliamida y melamina

Los resultados de humectación (ángulo de contacto; **Tabla 4**) sugieren claramente que la superficie de la fibra sufre algún tipo de modificación. Para comprender mejor los fenómenos superficiales, el análisis por ESCA se realizó en Evans Analytical Group, Chaska, MN. Observando el nivel de energía de unión de 533 eV (refleja C-O de melamina) y 531 eV (refleja C=O del enlace amida), se evaluó la composición relativa en la superficie a una profundidad de 10 5 nm. Dado que el material de fibra de poliamida pura (sin el reticulante de melamina-formaldehído) también muestra cierta presencia de enlace C-O, es difícil realizar un análisis cuantitativo detallado. Los resultados del análisis por ESCA se muestran en la **Tabla 6**. Se observó una tendencia constante de un incremento del área de C-O en la capa superficial con incremento del contenido de resina de melamina-formaldehído. Esto confirma claramente la migración superficial de la resina de melamina-formaldehído al incrementar el contenido de resina de 15 melamina-formaldehído. "ME pura" se refiere a la composición de melamina-formaldehído usada sometida a prueba recibida (en forma líquida) y tratada térmicamente a 140 °C durante 10 minutos.

Tabla 6

Estados químicos de oxígeno (en % del total de O)			
Composición	Tratamiento térmico	% de área de C=O	% de área de C-O
ME pura	Sí	-	100
Ej. 25 (PA pura)	No	84	16
Ej. 26	No	89	11
	Sí	84	16
Ej. 27	No	76	24
	Sí	73	27
Ej. 29	No	26	74
	Sí	41	59

Pulverización catódica con pistola de iones de C60

Además, se realizaron experimentos sistemáticos de perfiles de profundidad en las fibras de poliamida pura del 20 Ejemplo de referencia 1 y las fibras finas del Ejemplo 29 usando una pistola de iones de C60 (fulereno o buckyesfera). Esta técnica da como resultado la eliminación capa por capa superficial debido a la pulverización catódica; con un daño global insignificante de la muestra. Para las fibras de poliamida pura del Ejemplo de referencia 1, existe un cambio insignificante en la concentración de C, N y O (C1s, N1s y O1s) con el tiempo de pulverización catódica (véase la **Figura 6**). Además, se observan cambios insignificantes en el espectro de C1s 25 (véase la **Figura 7**) para el Ejemplo de referencia 1.

Por el contrario, los experimentos de perfiles de profundidad en la fibra fina del Ejemplo 29 muestran que tienen lugar cambios significativos. Los cambios espectrales son bastante drásticos al principio y más lentos para tiempos de pulverización mayores (véase la **Figura 8**).

La **Figura 9 superior** muestra que la composición superficial de una fibra de la divulgación (Ejemplo 29) es diferente 30 de la composición de fibra en bruto. La composición superficial incluye más nitrógeno y oxígeno y menos carbono que la masa de la fibra. El perfil C1s se separa en dos componentes: 1) contribución de la melamina y 2) del nylon (**Figura 9 inferior**). Al separar el perfil C1s, se ve un incremento de la contribución del componente de nylon con el tiempo de pulverización catódica hasta que se vuelve constante. En consecuencia, se observa una disminución de la contribución de C1s del componente de recubrimiento. Basado en los resultados que se muestran en la figura, se 35 pueden identificar tres regiones: (1) la capa inicial superior (aproximadamente 5 nm) correspondiente a un tiempo de pulverización catódica de hasta 1 min es la capa de resina de melamina-formaldehído; (2) una región intermedia grande (tiempo de pulverización catódica de 1 min a 40 min) donde la capa consiste en una mezcla de resina de melamina-formaldehído y nylon y (3) las regiones inferiores (tiempo de pulverización catódica de 40-60 min) que

indican una presencia dominante de la poliamida (nylon). Por tanto, en contraste con los Ejemplos de referencia 2 y 3, la adición de resina de melamina-formaldehído a un nivel de 60:100 (es decir, 60 partes de composición de aldehído resinoso por 100 partes de polímero) (Ejemplo 29) confiere una estructura de tres niveles: a concentración muy alta de resina de melamina-formaldehído en la superficie, una proporción variable en la capa intermedia y, finalmente, un predominio de poliamida (nylon) en el interior (véase la **Figura 11A**).

Se espera que la disminución del contenido de melamina-formaldehído (por ejemplo, por debajo de una proporción en peso de 20:100) afecte a la estructura de tres niveles, lo que eventualmente daría lugar a una distribución más homogénea de la resina de melamina-formaldehído en toda la sección transversal de la fibra. A diferencia de los datos de la **Figura 9 inferior** (fibras del Ejemplo 29), la concentración de melamina C1s disminuye de manera constante (**Figura 10**, fibras del Ejemplo 28), después de una caída inicial, pero a continuación no se estabiliza como lo hace en la **Figura 9 inferior**. Esto sugiere que el recubrimiento de resina de melamina-formaldehído es significativamente más fino y que la mayoría de la melamina se distribuye por toda la sección transversal de la fibra (véase la **Figura 11B**). Esto respalda claramente la hipótesis de que un gran incremento del contenido de resina de aldehído resinoso más allá de (es decir, mayor que) una proporción en peso de composición de aldehído resinoso y material polimérico de las fibras finas del Ejemplo 28 (20:100, es decir, 20 partes de composición de aldehído resinoso por 100 partes de polímero) da como resultado tanto la migración de la superficie (alterando las propiedades de la superficie de la fibra) como la reticulación tradicional, mejorando de este modo las propiedades en masa.

Análisis de superficie de fibras finas de ácido poliacrílico y resina de melamina

La superficie de la fibra fina del Ejemplo 20 se analizó por Evans Analytical Groups usando ESCA. Como se esperaba de los resultados de la poliamida, la resina de melamina-formaldehído migra claramente a la superficie como lo indica la alta concentración de N atómico (**Figura 12**). El espectro de C1s de la **Figura 13** muestra los cambios más drásticos en el perfil de profundidad producidos dentro de los primeros 3 a 5 minutos de pulverización catódica (C60). Los datos de pulverización catódica muestran que el espectro de C1s cambió, pasando de ser consecuente con el recubrimiento a base de melamina a asemejarse al de las fibras de control de PAA (preparadas como las fibras del Ejemplo 20 sin la resina de melamina-formaldehído).

El espectro muestra que todavía existía una concentración significativa en el medio del espectro, alrededor de 287 eV, entre las líneas de hidrocarburos y de O-C=O. Esta intensidad es probablemente consecuente con la resina de melamina-formaldehído residual. Curiosamente, cae y a continuación se mantiene en el nivel de 10 % de átomos durante el resto del perfil. El hecho de que este recubrimiento residual no se haya eliminado por el haz de pulverización se puede asociar con la rugosidad superficial del material. A diferencia de las muestras de poliamida, las muestras de PAA (tanto las muestras de control de PAA como las del Ejemplo 20) muestran una adhesión tremenda al sustrato de celulosa y, por lo tanto, no se podrían separar del sustrato sin dejar fibra fina adherida, lo que explica el fenómeno de rugosidad superficial.

Análisis de superficie de fibras finas de poli(vinil butiral) y resina de melamina

La superficie de las fibras del Ejemplo 21 se analizó por Evans Analytical Groups usando ESCA con los resultados mostrados en la Figura 14. El PVB parecía tener un recubrimiento de resina de melamina-formaldehído basado en la presencia de altos niveles de N y la conformación de los espectros de C1s (**Figura 14**). Como se anticipó, las concentraciones de N y O disminuyeron ambas gradualmente en el transcurso del perfil de profundidad, mientras que el contenido de C se incrementó. Sin embargo, los cambios observados en el perfil de profundidad de las fibras del Ejemplo 21 (y las fibras de control de PVB, que se prepararon como las fibras del Ejemplo 21 sin la resina de melamina-formaldehído) posiblemente reflejen el deterioro (bajo el haz de iones) del material y, como tal, en este perfil no se observó interfase.

Medios filtrantes de alta eficacia

Los medios de filtro con alta eficacia de eliminación de partículas se fabricaron usando los polímeros y fibras de la presente divulgación. Los materiales sometidos a prueba para determinar la eficacia de filtración como se muestra en la **Tabla 7** se fabricaron como se describe anteriormente para los Ejemplos 30-33.

Tabla 7

N.º ejemplo	Eficacia LEFS (compuesta)	Caída de presión mm H₂O (pulg. H₂O)
Ej. 30	93,6	21,08 (0,83)
Ej. 31	94,1	19,56 (0,77)
Ej. 32	92,6	19,81 (0,78)
Ej. 33	94,3	20,07 (0,79)

Análisis de resultados

Como un reticulante de resina de poliamida se pueden usar resina fenólica, resina epoxi y resina de melamina. El uso de resina de melamina como un posible reticulante se ha divulgado entre otros en Lodhi *et al.*, publicación de patente de EE UU. n.º 2007/0082393A1 y Chen *et al.*, publicación de patente internacional WO 2009/064767A2. Además, Ballard, patente de EE UU. n.º 4.992.515 divulga los usos de la resina de melamina-formaldehído para obtener terpolímero de nylon reticulado para su uso como recubrimientos en aplicaciones de costura. Sin embargo, en todos los casos, el uso de la resina de melamina se limita a su potencial como reticulante para el terpolímero de poliamida. En aplicaciones de reticulación convencionales, el reticulante se emplea en cantidades suficientes (típicamente menos de un 15 % en peso de base en el polímero) para reticular el polímero a un grado que se corresponda con las propiedades finales deseadas. Por ejemplo, en la formación de fibras, el exceso de reticulación del material polimérico da lugar a fragilidad y pérdida de elasticidad.

Sin embargo, en la presente divulgación, se ha encontrado que una cantidad relativamente grande de una composición de aldehído resinosa en la formación de fibras, por ejemplo, una cantidad de composición de melamina-aldehído que sea superior al 20 por ciento en peso, da inesperadamente como resultado mejoras drásticas tanto en las propiedades en masa como en las propiedades de superficie cuando se emplea con un material polimérico que es reticulable con la composición de aldehído resinosa. Estas propiedades surgen sin sacrificar la capacidad de formación de fibras de la solución de polímero. Por el contrario, los otros tipos de reticulantes (fenólicos y epoxi) pueden tener un impacto adverso en las propiedades en masa y no afectan las propiedades de superficie (por ejemplo, el ángulo de contacto).

Cuando el material polimérico es una mezcla poliamida/nylon, por ejemplo, el uso de un exceso o una composición de aldehído resinosa, tal como una composición de melamina-aldehído, da como resultado una mayor resistencia a la tracción en relación con las fibras de poliamida (sin la composición de melamina-aldehído). Además, se mejoran las propiedades de superficie de las fibras de la divulgación, como se evidencia por un incremento del ángulo de contacto de los líquidos polares en las redes de fibras finas de la divulgación en relación con las fibras finas de poliamida en ausencia de la composición de aldehído resinosa.

Las proporciones de material polimérico y composición de aldehído (por ejemplo, melamina-aldehído) empleadas en mezclas o combinaciones convencionales donde la composición de aldehído se emplea como reticulante, las proporciones en peso de composición de aldehído y material polimérico varían, típicamente, por ejemplo, de 0,1:100 a 5:100. En el caso de mezclas o combinaciones de poliamidas con una composición de aldehído resinosa (por ejemplo, melamina-aldehído), se han usado proporciones de hasta 15:100 o incluso 18:100 (composición de aldehído:material polimérico). Dichas proporciones dan lugar a mezclas o combinaciones de poliamida y aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-aldehído) que son de naturaleza simplemente reticulante o tienen una composición sustancialmente uniforme en todas las fibras formadas a partir de las mismas.

Sin embargo, las proporciones en peso de material polimérico y composición de aldehído empleadas para formar las fibras de la divulgación varían preferentemente de 100:20 a 100:200, por ejemplo, en algunos modos de realización de 100:200 a 100:100, en otros modos de realización de 100:175 a 100:25, en otros modos de realización de 100:175 a 100:125, en otros modos de realización de 100:150 a 100:30, en otros modos de realización de 100:150 a 100:75, en otros modos de realización de 100:125 a 100:40, en otros modos de realización de 100:125 a 100:60, en otros modos de realización de 100:125 a 100:50, en otros modos de realización de 100:100 a 100:50 y en otros modos de realización de 100:100 a 100:60. Inesperadamente, dichas proporciones dan lugar a la formación de la capa externa de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-aldehído) y a drásticas mejoras en las propiedades en masa y de superficie.

Sin limitarse a una teoría, se cree que el motivo de que se produzcan estos beneficios es que, una vez que el material polimérico se reticula, la composición de aldehído restante forma una cubierta y recubre la superficie de la fibra a medida que esta se forma. El recubrimiento tiene una composición diferente de la del interior de la fibra, en el que se produce una morfología de tipo núcleo-cubierta. Por tanto, cuando se transforma en una fibra, la combinación de material polimérico y composición de aldehído resinosa (por ejemplo, melamina-aldehído) en proporciones de mezcla o combinación apropiadas, forma al menos dos fases concéntricas. Las fibras de la divulgación tienen una fase interna o central que incluye el material polimérico, y al menos una fase concéntrica que rodea la fase interna que incluye la composición de aldehído resinosa (por ejemplo, melamina-aldehído). La presencia de la fase de composición de aldehído resinosa (por ejemplo, melamina-aldehído) en la superficie externa de las fibras de la divulgación, a su vez, da lugar a parámetros de rendimiento potenciados cuando se forma una red fibrosa de la divulgación en un sustrato y posteriormente se emplea en una aplicación de filtración.

Volviendo a la **Figura 11A/B**, se muestran dos modos de realización observados de la formación de fibras en fase concéntrica. La **Figura 11A** representa un primer modo de realización, en el que se muestra una representación en sección transversal de una única fibra fina 100 de la divulgación y su estructura en capas. La primera fase 10 es una fase interna de polímero axial que incluye el material polimérico, en la que el material polimérico es el único material de la fase, o es al menos un 50 % en peso (porcentaje en peso) del material de la fase, y preferentemente el material predominante (más de un 50 % en peso del material de esa fase). La primera fase incluye, en diversos modos de realización de fibra 100, entre un 50 % en peso y un 100 % en peso de material polimérico o, en algunos modos de realización, entre un 75 % en peso y un 95 % en peso del material polimérico. El equilibrio de la primera fase 10 es, en algunos modos de realización, la composición de aldehído (por ejemplo, melamina-aldehído). La

primera fase está rodeada por una segunda fase de recubrimiento 20 que incluye tanto el material polimérico como la composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-aldehído), en la que la proporción en peso del material polimérico y la composición de aldehído resinoso es menor que la de la primera fase 10 y en la que la segunda fase incluye entre un 10 % en peso y un 75 % en peso de material polimérico o, en algunos modos de realización, entre un 25 % en peso y un 50 % en peso de material polimérico. Dependiendo del material polimérico particular elegido y de la cantidad de composición reactiva de aldehído seleccionada, alguna proporción de la composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-aldehído) de la segunda fase 20 puede reticular las cadenas poliméricas contiguas a la fase interna 10 de polímero axial. En otras palabras, alguna proporción de la composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-aldehído) provoca cierto grado de reticulación de los restos reactivos disponibles del material polimérico de la primera fase 10, incluyendo los restos de hidrógeno activos, colgantes de la cadena principal polimérica y contiguos a segunda fase 20. La fibra fina 100 contiene adicionalmente una tercera fase externa 30 que incluye una mayoría, es decir, más de un 50 % en peso o más de la composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-aldehído), en la que la proporción en peso de material polimérico y composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-aldehído) es menor que la de la segunda fase 20 y en la que la tercera fase incluye entre un 0 % en peso y un 50 % en peso de material polimérico o, en algunos modos de realización, entre un 5 % en peso y un 25 % en peso de material polimérico.

El modo de realización de tres fases de la divulgación como se muestra en la **Figura 11A** se forma, en algunos modos de realización, donde el material polimérico es una poliamida y la composición de aldehído resinoso es una composición de melamina-formaldehído, en la que además la fibra se electrohila con una combinación de poliamida y melamina-formaldehído en una proporción en peso de 100:100 a 100:25, o de 100:75: a 100:50, o de 100:60. Si bien se sabe que una poliamida reticula con una composición de melamina-formaldehído, las proporciones en peso empleadas para formar las fibras finas de la divulgación no reflejan las proporciones usadas convencionalmente para ocasionar la reticulación de una poliamida con una composición de melamina. Las proporciones en peso convencionales de polímero y reticulante son, por ejemplo, de 100:0,1 a 100:5 (o, de forma alternativa, composición de aldehído resinoso:polímero de 0,1:100 a 5:100). Sin embargo, es ventajoso usar cantidades significativamente mayores de composición de aldehído resinoso, como se menciona anteriormente, para formar la fibra de la divulgación, debido al resultado inesperado y sorprendente de que la separación de fases y la morfología concomitante de tipo núcleo-cubierta formada se traducen en mejoras significativas del rendimiento, como se discutirá adicionalmente más adelante.

La **Figura 11B** representa un segundo modo de realización de la divulgación, en el que se muestra una representación en sección transversal de una única fibra fina 102 de la divulgación. La primera fase 12 es una fase interna de polímero axial que típicamente incluye una mezcla del material polimérico y la composición de aldehído resinoso. La primera fase incluye, en diversos modos de realización de fibra 102, entre un 25 % en peso y un 100 % en peso de material polimérico o, en algunos modos de realización, entre un 50 % en peso y un 75 % en peso del material polimérico. El equilibrio de la primera fase 12 es, en algunos modos de realización, la composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-formaldehído). La primera fase 12 está rodeada por una segunda fase de recubrimiento 22 que incluye una mayoría, es decir, más de un 50 % en peso o más de la composición de aldehído resinoso, y en la que la proporción en peso de material polimérico y composición de aldehído resinoso es menor que la de la primera fase 12. Dependiendo del material polimérico particular elegido y de la cantidad de composición reactiva de melamina seleccionada, alguna proporción de la composición reactiva de melamina de la segunda fase 22 puede reticular las cadenas poliméricas contiguas a la fase interna 12 de polímero axial. En otras palabras, alguna proporción de la composición de aldehído resinoso provoca cierto grado de reticulación de los restos reactivos disponibles del material polimérico de la primera fase 12, incluyendo los restos de hidrógeno activos, colgantes de la cadena principal polimérica y contiguos a segunda fase 22.

En los modos de realización de tres fases de la divulgación, la fase de recubrimiento externa se puede caracterizar como una región en la que el aldehído resinoso comprende más de un 50 % molar de la composición de recubrimiento y la fase central comprende una región donde el material polimérico comprende más de un 50 % molar de la composición central. Además, la fase de transición reticulada entre la fase de recubrimiento externa y la fase central se caracteriza por una composición no homogénea en la que el % molar del aldehído resinoso disminuye de la fase de recubrimiento a la fase central. En algunos modos de realización, la fase central es una composición homogénea con un porcentaje relativamente alto de material polimérico y un porcentaje relativamente bajo de aldehído resinoso y la fase de recubrimiento es una composición homogénea con un porcentaje relativamente bajo de material polimérico y un porcentaje relativamente alto de aldehído resinoso. En algunos modos de realización, el material polimérico comprende más de un 75 % molar de la composición de la fase central. En algunos modos de realización, el aldehído resinoso comprende más de un 75 % molar de la fase de recubrimiento.

El modo de realización de dos fases mostrado en la **Figura 11B** se forma, en algunos modos de realización, donde el material polimérico es una poliamida y la composición de aldehído resinoso es una composición de melamina-formaldehído, en la que además la fibra se electrohila con una combinación de poliamida y melamina-formaldehído en una proporción en peso de 100:50 a 100:10, o de 100:25: a 100:15, o de 100:20. Si bien se sabe que una poliamida reticula con una composición de melamina-formaldehído, las proporciones en peso empleadas para formar las fibras finas de la divulgación no reflejan las proporciones usadas convencionalmente para ocasionar la reticulación de una poliamida con una composición de melamina-formaldehído. Las proporciones en peso

convencionales de polímero y reticulante son, por ejemplo, de 100:0,1 a 100:5 (o, de forma alternativa, composición de aldehído resinoso:polímero de 0,1:100 a 5:100). Sin embargo, hemos encontrado ventajoso usar cantidades significativamente mayores de composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-formaldehído), como se menciona anteriormente, para formar la fibra de la divulgación, debido al resultado inesperado y sorprendente de que la separación de fases y la morfología concomitante de tipo núcleo-cubierta formada se traducen en mejoras significativas del rendimiento, como se discutirá adicionalmente más adelante.

Los modos de realización de dos o tres fases mostrados en la **Figura 11A/B**, así como otras morfologías, están previstas y están dentro del alcance de la divulgación. Dichas morfologías surgen de variar el tipo y la cantidad de material polimérico y de composición de aldehído resinoso, y de variar además el procedimiento empleado para formar las fibras finas de la divulgación (electrohilado, soplado en estado fundido, hilado rotativo y similares). Las fibras finas se preparan con una proporción de composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-formaldehído) y material polimérico que incluye una cantidad sorprendentemente grande de composición de aldehído resinoso (por ejemplo, melamina-aldehído), es decir, una cantidad que es sustancialmente mayor que la cantidad requerida para que la composición de aldehído resinoso reticule restos poliméricos reactivos disponibles en una combinación convencional. La cantidad en exceso está disponible para formar una o más fases de recubrimiento, y/o fases externas similares a las morfologías mostradas en la **Figura 11A/B**. La capa de recubrimiento externa, por ejemplo, de melamina-formaldehído, da como resultado propiedades de filtración mejoradas, que incluyen resistencia al calor y a la humedad de las fibras finas y las capas de fibras finas de la divulgación. La capa de recubrimiento externa también afecta a las propiedades de superficie de la capa de fibra fina. Se ha observado que la presencia de una alta proporción de resina de aldehído en la capa externa de las fibras finas da como resultado un incremento del ángulo de contacto observado para el agua de una red de las fibras finas de la divulgación. Sin estar limitado por una teoría, se cree que la resina de melamina (u otro aldehído resinoso) migra más rápido a la superficie de las fibras finas debido al pequeño diámetro de las fibras finas. Esta migración más rápida permite que el recubrimiento se forme más rápidamente en la fibra fina que en las fibras más grandes fabricadas por otros procedimientos de fabricación. Con respecto a las morfologías de las fibras finas de la divulgación, es sorprendente que el exceso de composición de aldehído separe la fase del material polimérico de la manera observada, en la que la composición de aldehído forma una fase de recubrimiento en el exterior de la fibra, pero interactúa aún para reticular suficientes cadenas de polímero en la fase contigua. Como resultado, las fibras finas de la divulgación presentan las características ventajosas de flexibilidad de la poliamida con mayor resistencia y estabilidad ambiental asociadas, por ejemplo, a las resinas de melamina-aldehído. Aunque la divulgación es susceptible de sufrir diversas modificaciones y formas alternativas, las características específicas de la misma se han mostrado a modo de ejemplo y de dibujos, y se describirá en detalle. Sin embargo, se debe entender que la divulgación no se limita a los modos de realización particulares descritos. Por el contrario, la intención es cubrir modificaciones, equivalentes y alternativas.

REIVINDICACIONES

1. Una fibra fina que comprende una fase central y una fase de recubrimiento; en la que la fibra fina tiene un diámetro promedio de fibra no mayor de 10 μm ; en la que la fase central comprende un polímero y la fase de recubrimiento comprende una composición de aldehído resinoso; y en la que además al menos una parte del polímero está reticulada por la composición de aldehído resinoso; en la que el polímero comprende:
- 5 un nylon;
- un polivinil butiral, un copolímero de etileno-alcohol vinílico, o una mezcla de los mismos;
- un derivado de celulosa seleccionado del grupo que consiste en etilcelulosa, hidroxil-etilcelulosa, acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa y mezclas de los mismos;
- 10 un homopolímero o copolímero de ácido poli(met)acrílico; o
- un copolímero de poli(anhídrido maleico).
2. La fibra fina de la reivindicación 1, que se prepara a partir de una composición de aldehído resinoso que comprende grupos alcoxi reactivos y un polímero que comprende grupos hidrógeno activos, en la que la proporción molar de composición de aldehído resinoso y polímero es tal que la proporción molar de grupos alcoxi reactivos y grupos hidrógeno activos es mayor de 10:100.
- 15 3. La fibra fina de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que se prepara a partir de la composición de aldehído resinoso y el polímero en cantidades tales que la composición de aldehído resinoso está presente en una cantidad mayor de 20 partes en peso por 100 partes en peso del polímero.
- 20 4. La fibra fina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende dos fases, en la que la fase central comprende una mezcla del polímero y la composición de aldehído resinoso.
5. La fibra fina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende tres fases, en la que la fase central comprende el polímero, la fase de recubrimiento comprende la composición de aldehído resinoso, y una fase de transición comprende una mezcla del polímero y la composición de aldehído resinoso.
- 25 6. La fibra fina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el polímero comprende un nylon.
7. La fibra fina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la composición de aldehído resinoso comprende:
- una composición de melamina-aldehído; y en la que el aldehído comprende formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído o mezclas de los mismos;
- 30 una composición resinoso de formaldehído;
- un producto de condensación de urea y un aldehído, un producto de condensación de fenol y un aldehído, un producto de condensación de melamina y un aldehído, o una mezcla de los mismos; o
- un producto de condensación de benzoguanamina y un aldehído, un producto de condensación de glicolurilo y un aldehído, o una mezcla de los mismos.
- 35 8. La fibra fina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la fase central comprende nylon y la fase de recubrimiento comprende una composición resinoso de melamina-aldehído; en la que al menos una parte del nylon está reticulada por la composición resinoso de melamina-aldehído; y en el que además la fibra fina se prepara a partir de una composición resinoso de melamina-aldehído en una cantidad mayor de 20 partes en peso por 100 partes en peso de nylon.
- 40 9. La fibra fina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la fase central comprende además un polímero no reactivo.
10. Un medio filtrante que comprende un sustrato de filtración y una capa que comprende una pluralidad de fibras finas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 dispuestas sobre el sustrato.
11. El medio filtrante de la reivindicación 10, en el que la capa de fibra fina tiene un grosor de 0,05 μm a 30 μm .
- 45 12. El medio filtrante de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el sustrato de filtración es un sustrato no tejido.
13. El medio filtrante de la reivindicación 12, en el que la capa de fibra fina es una capa electrolizada; y el sustrato de filtración comprende un material no tejido celulósico o sintético.

14. El medio de fibra de la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el sustrato de filtración comprende un soporte obtenidos por unión por hilado o soplado en estado fundido.

15. Un elemento filtrante que comprende los medios filtrantes de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.

5 16. Un procedimiento que comprende formar una capa de un elemento de filtración a partir de una pluralidad de fibras finas, comprendiendo las fibras finas una fase central y una fase de recubrimiento; comprendiendo el procedimiento el electrohilado de las fibras finas sobre un sustrato de filtración; en el que la fase central comprende un polímero y la fase de recubrimiento comprende una composición de aldehído resinoso; en el que al menos una parte del polímero está reticulada por la composición de aldehído resinoso, y en el que el polímero comprende:

un nylon;

10 un polivinil butiral, un copolímero de etileno-alcohol vinílico, o una mezcla de los mismos;

un derivado de celulosa seleccionado del grupo que consiste en etilcelulosa, hidroxil-etilcelulosa, acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato-ftalato de celulosa y mezclas de los mismos;

un homopolímero o copolímero de ácido poli(met)acrílico; o

15 un copolímero de poli(anhídrido maleico).

FIG. 1

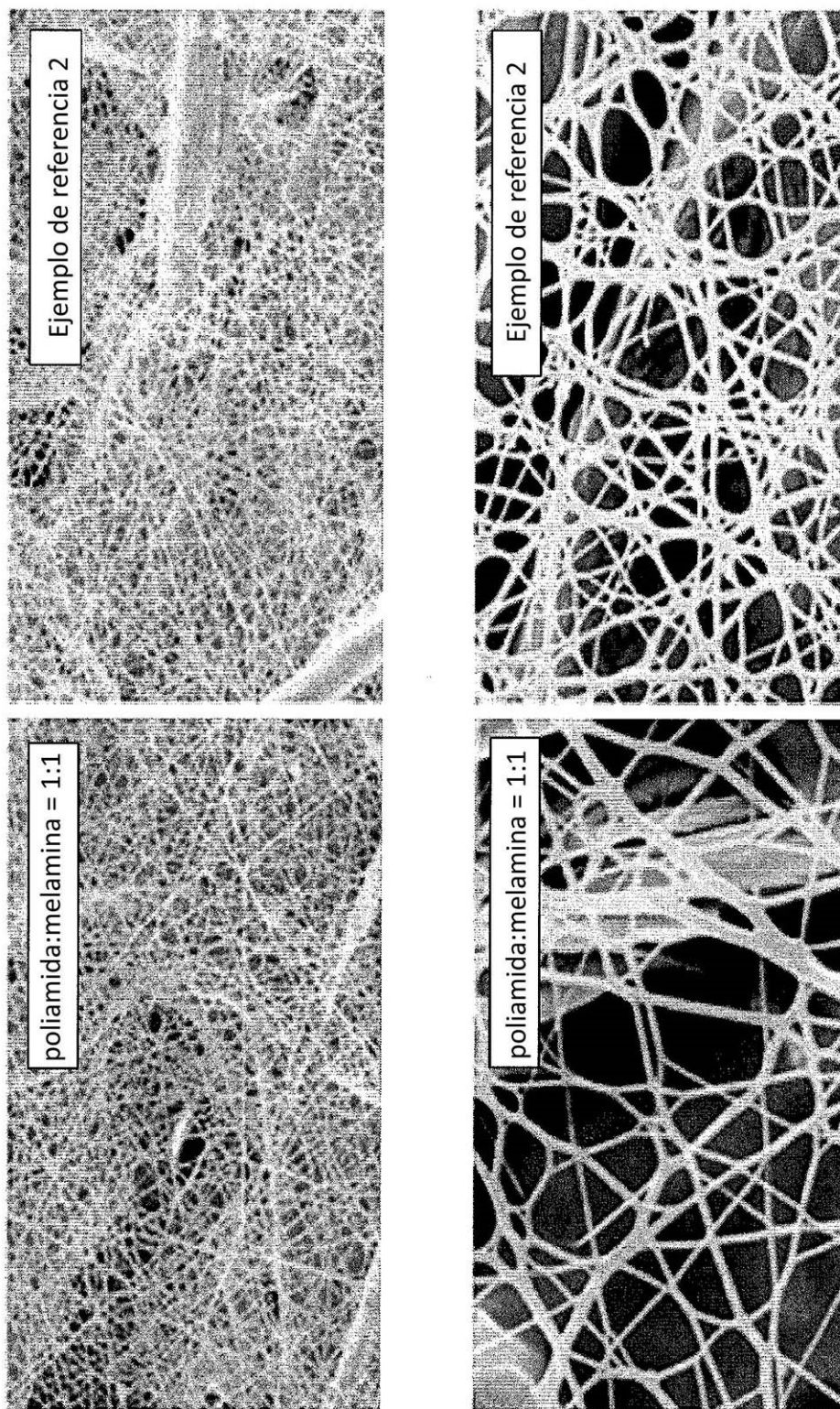
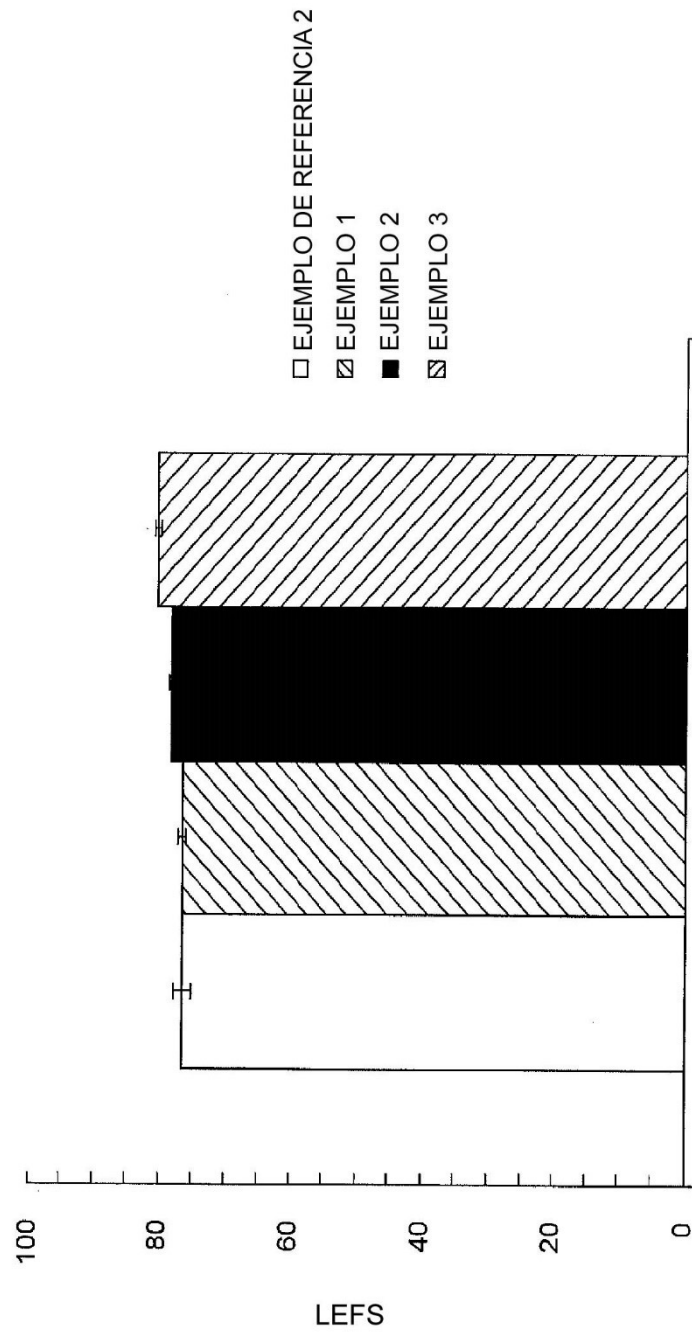


FIG. 2



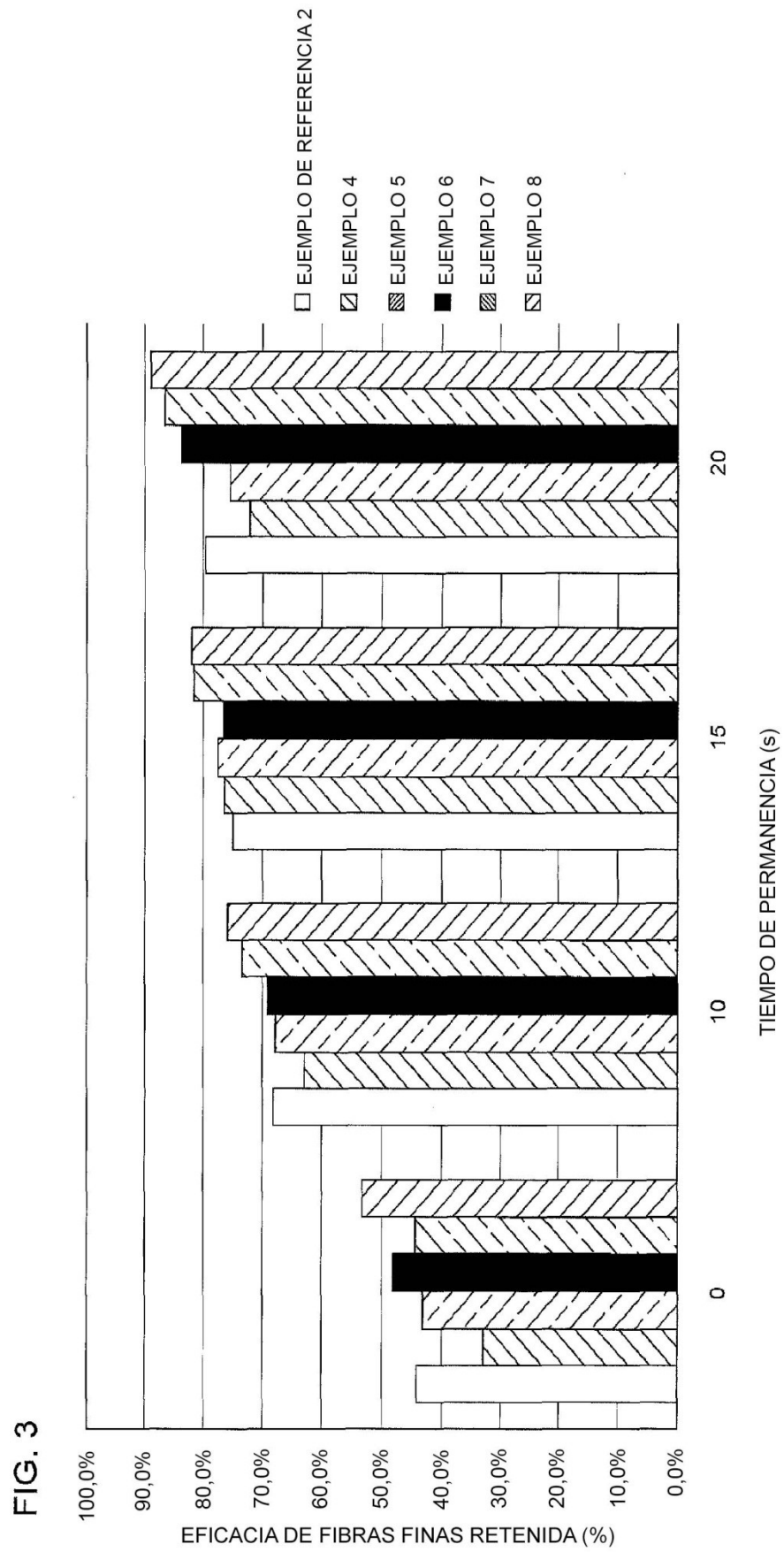


FIG. 4A

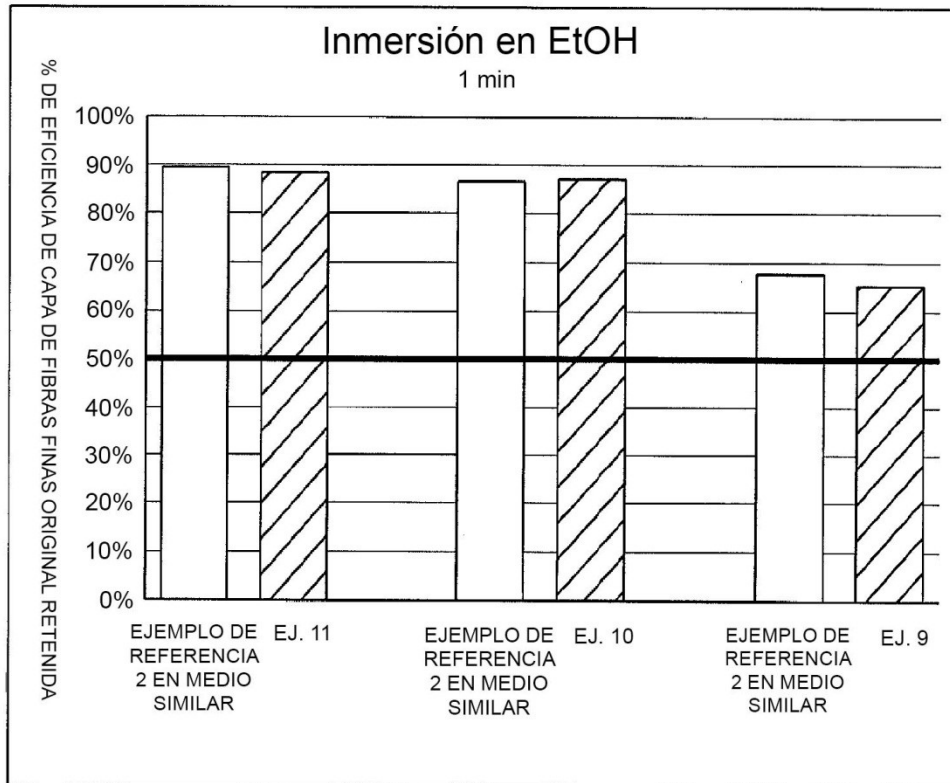


FIG. 4B

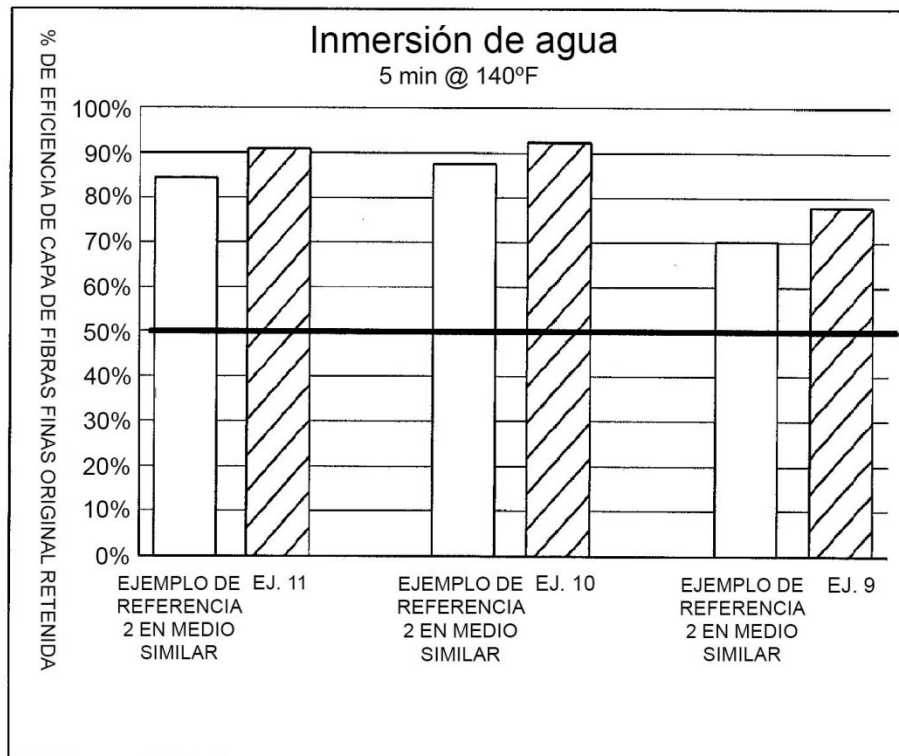


Figura 5

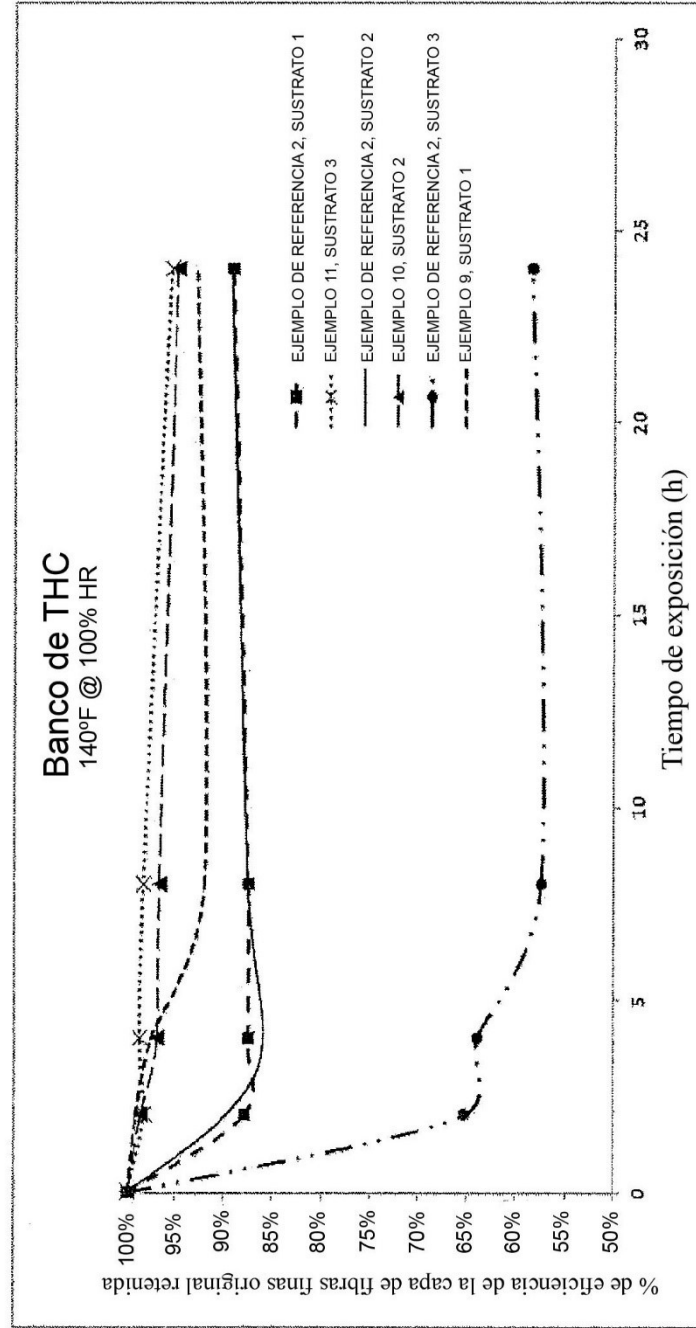
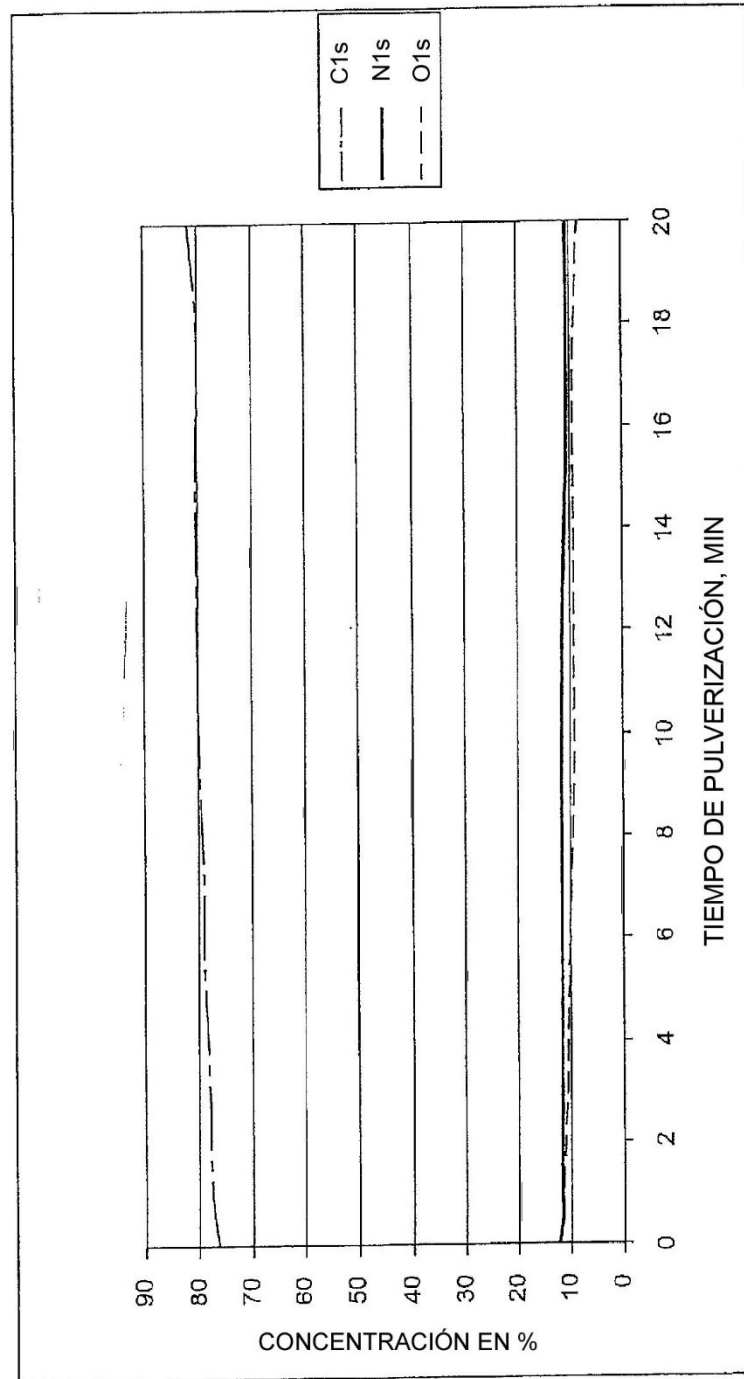


FIG. 6



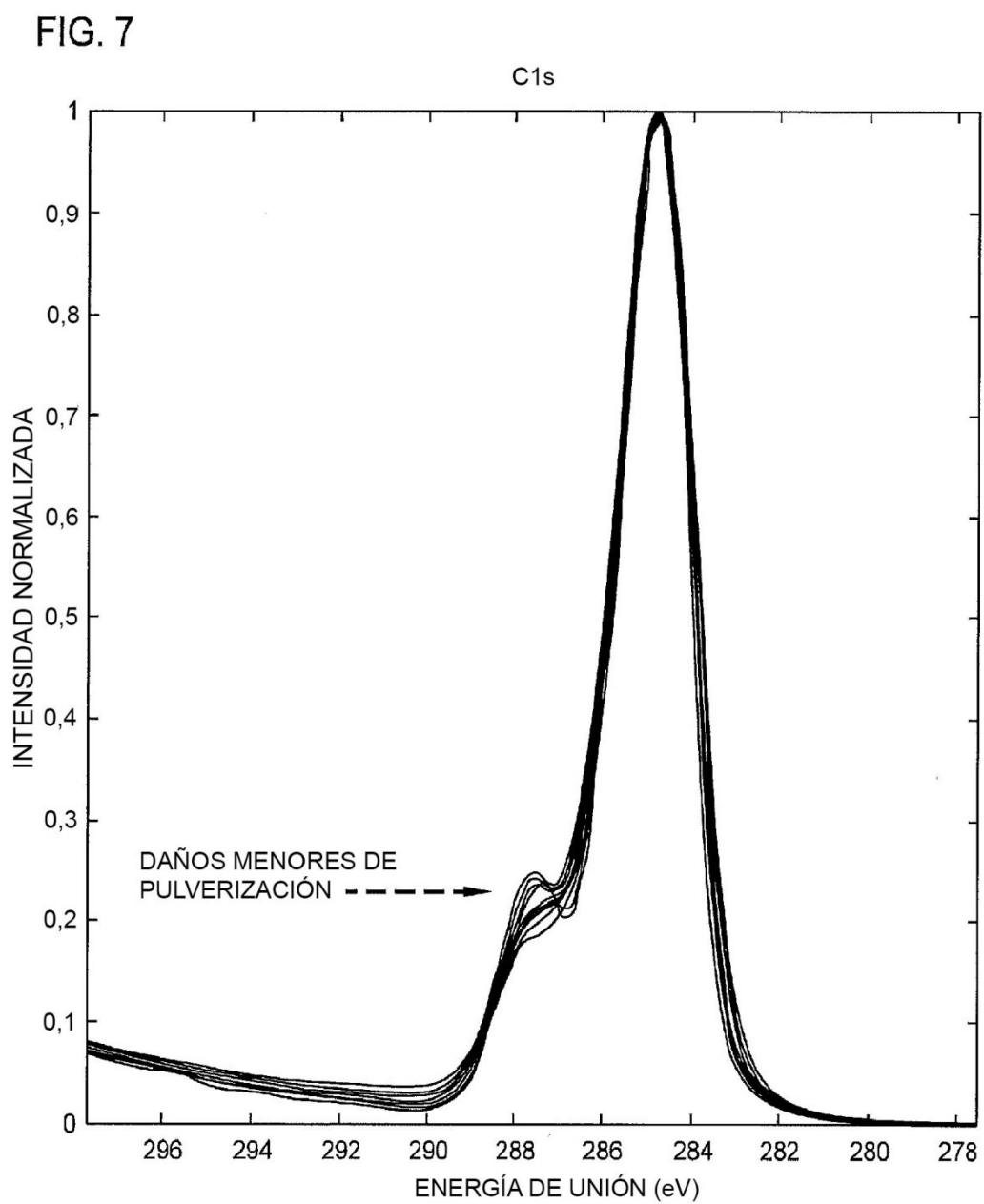


FIG. 8

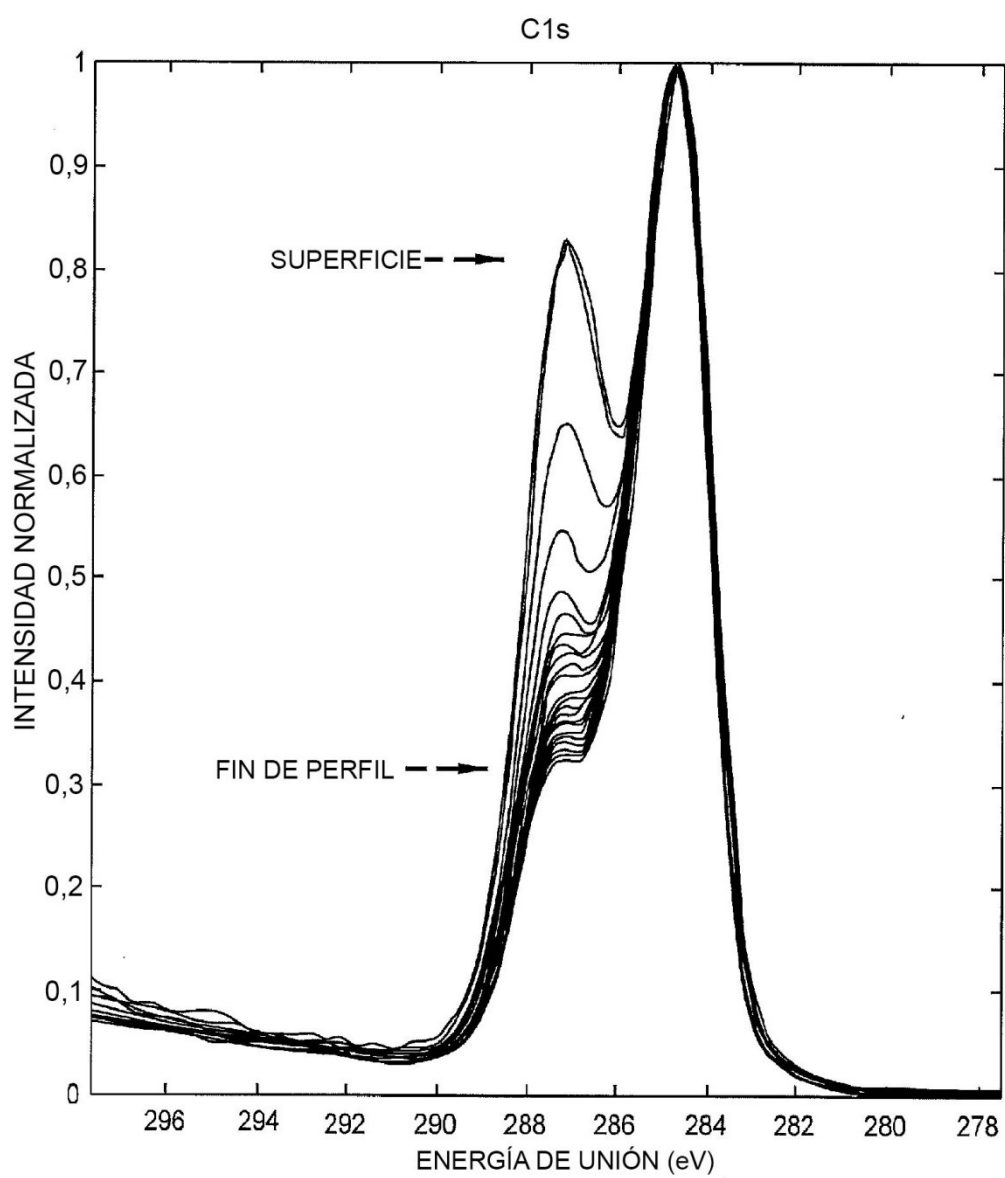


FIG. 9

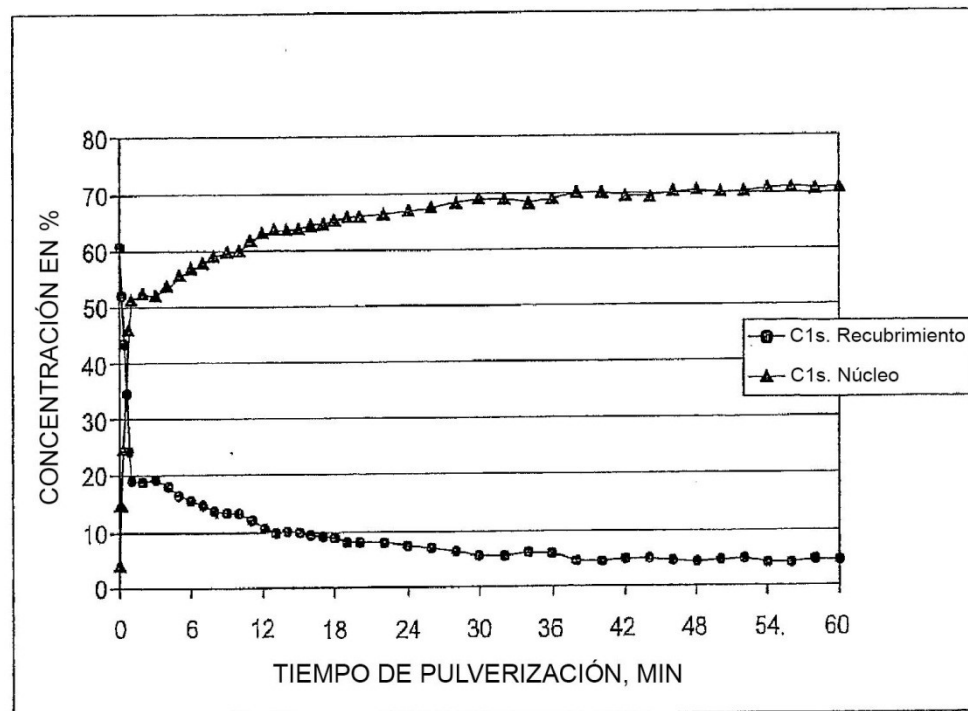
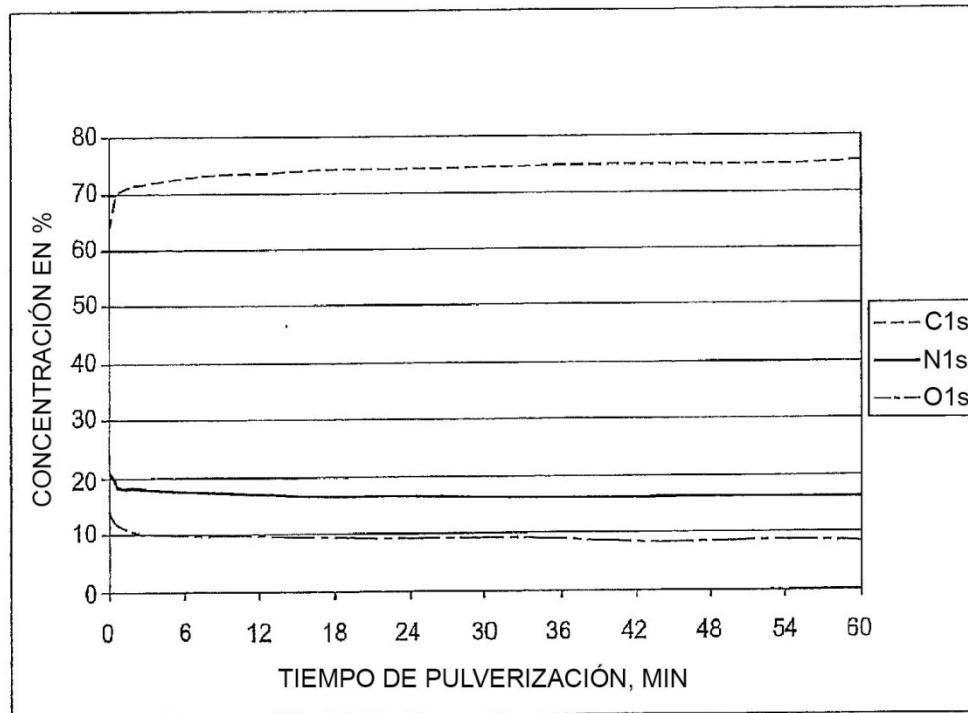


FIG. 10

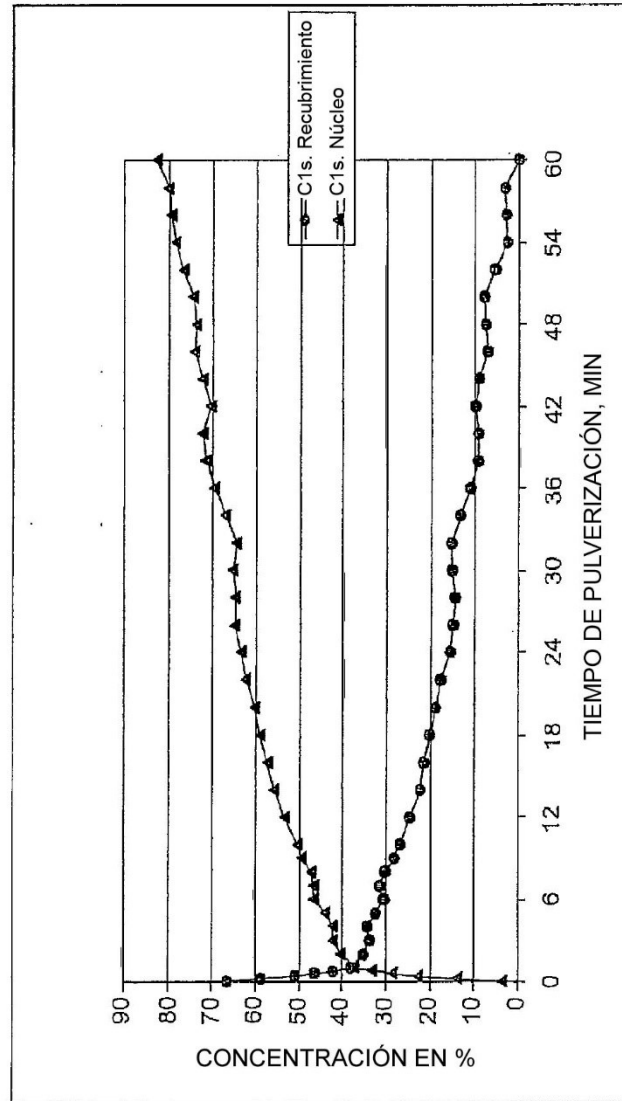


FIG. 11B

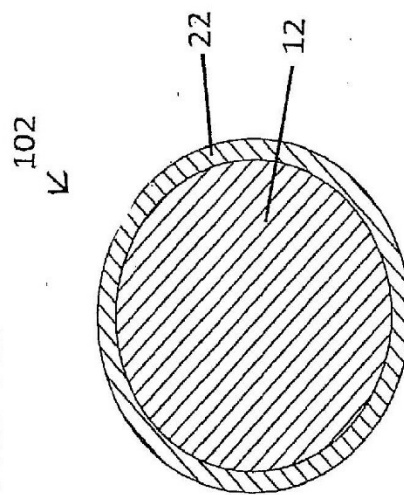
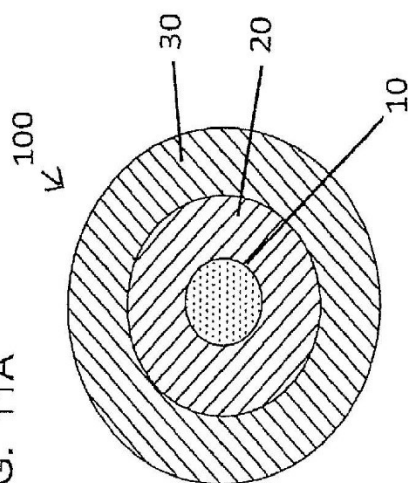


FIG. 11A



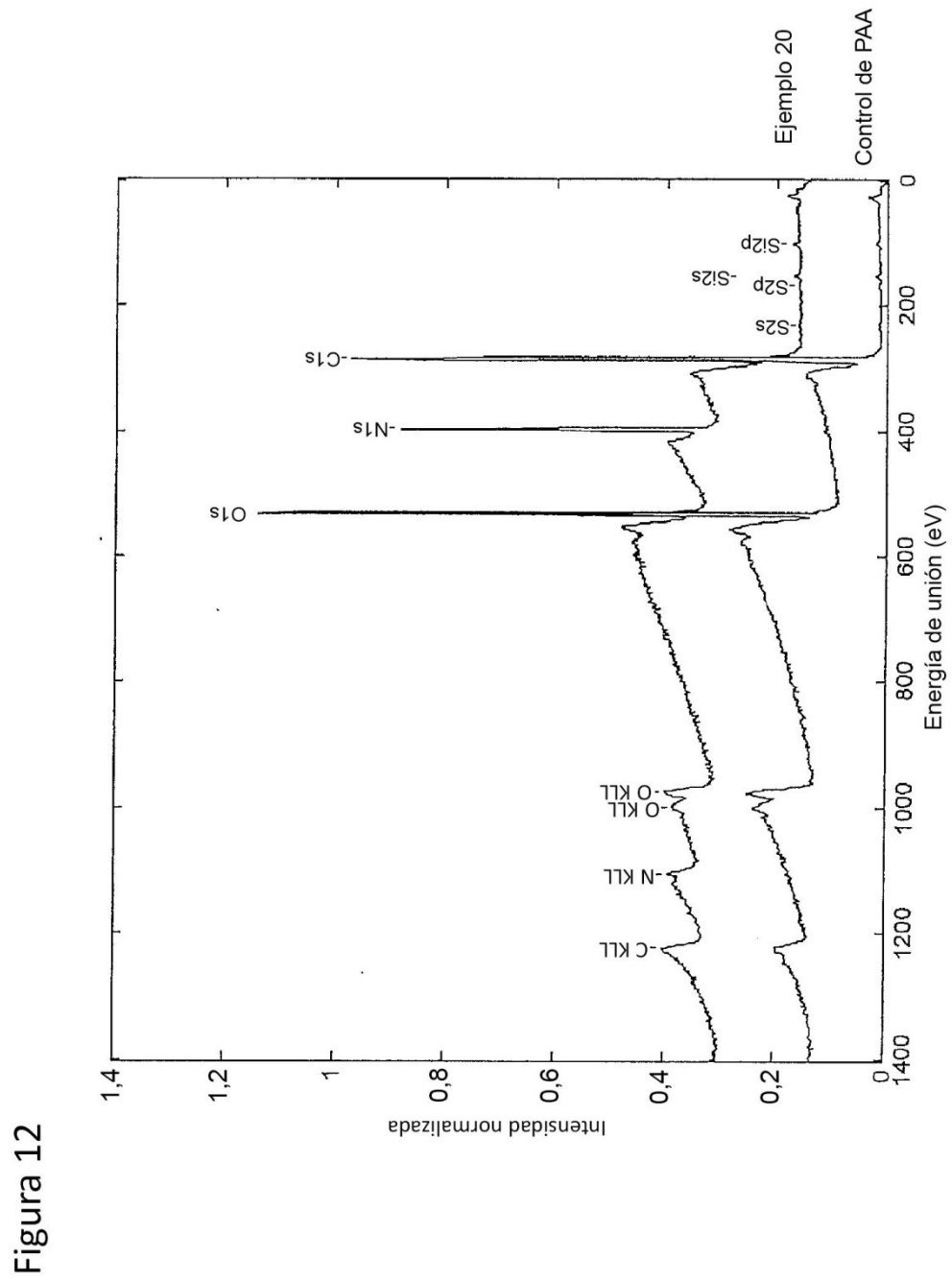
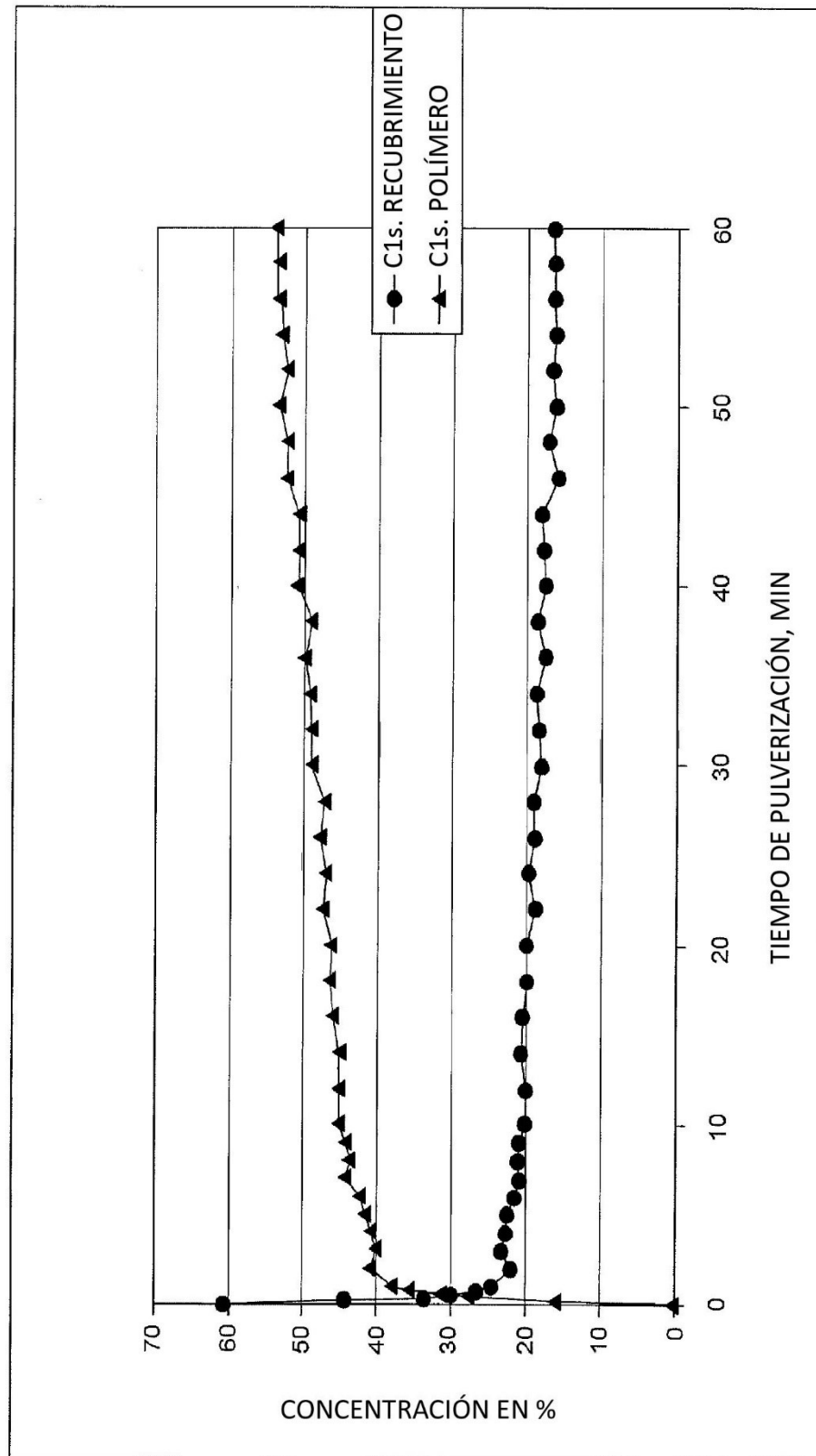


FIG. 13



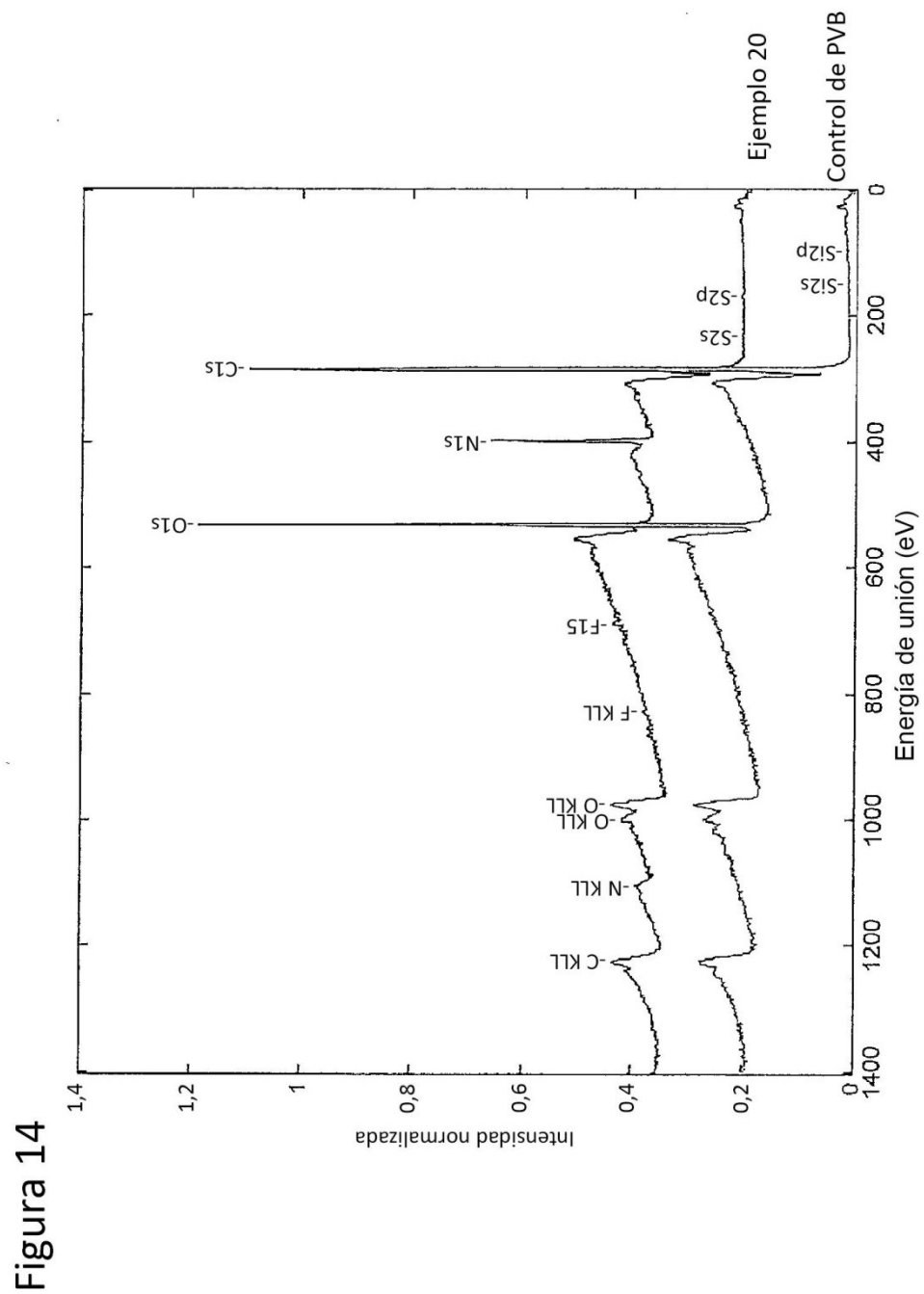


Figura 15

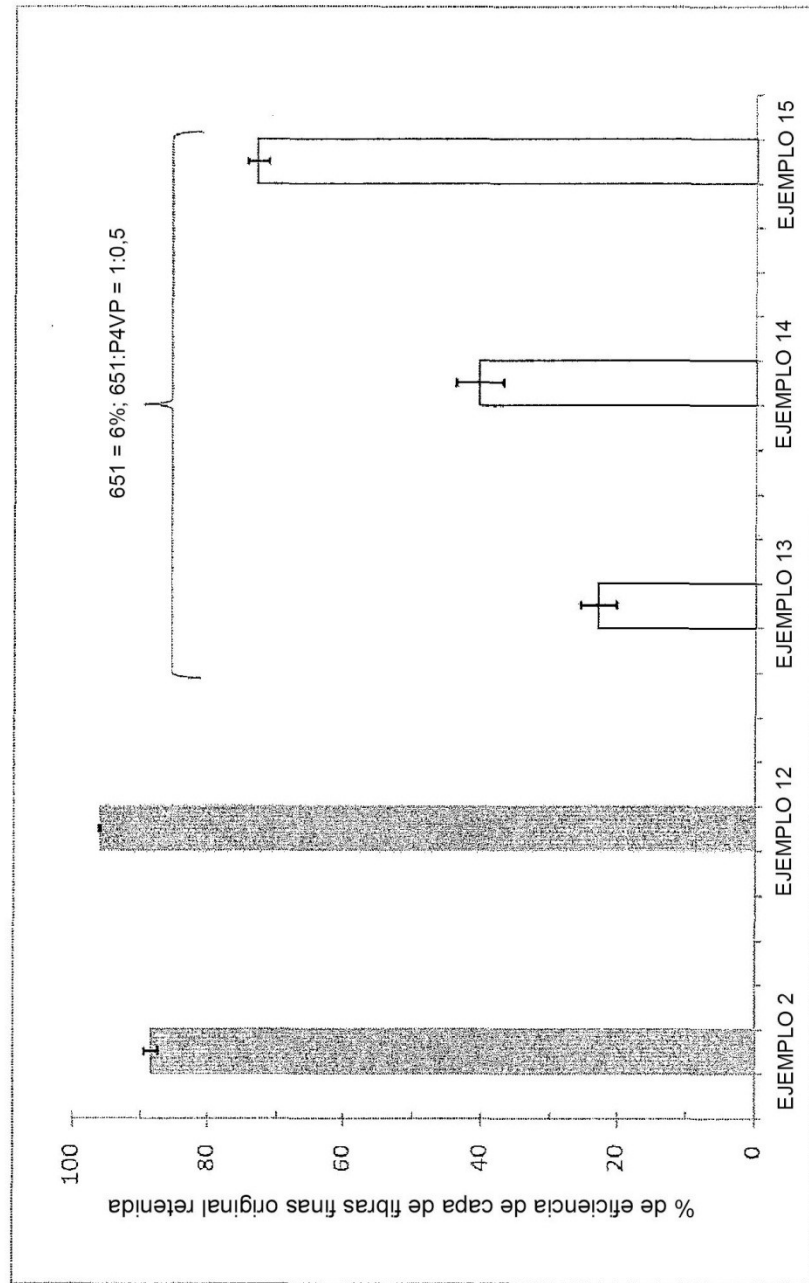


Figura 16

