

400 145

P.- 50.120

Incl. Cl. BOLD

Dow Case 15.278/753-F

24 FEB 1972



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 929 East Main Street, Midland, Michigan,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN CONJUNTO
DE MEMBRANA PERMOSELECTIVA A PARTIR DE UNA O MAS FI-
BRAS CONTINUAMENTE HUECAS"
(Clase Internacional BOLD)



Esta invención se refiere a un procedimiento para fabricar haces o paquetes tubulares de fibras huecas, que se emplean con gran utilidad como membranas permoselectivas en diversos dispositivos de separación de flúidos con fines de separación osmótica, tales como por ejemplo la desalinización de salmueras. También pueden usarse haces tubulares similares preparados a partir de fibras termoplásticas con fines de intercambio de calor. Es de interés especial preparar haces tubulares compuestos de un gran número de fibras permeables continuamente huecas, de muy pequeño diámetro, para su uso en desalinización, como oxigenador de la sangre o como un riñón artificial.

Los métodos conocidos para preparar haces tubulares de fibras huecas son lentos, dificultosos, y se trata de procedimientos de fabricación esencialmente a mano. Además de la multiplicidad de operaciones necesarias para preparar una urdimbre plana de fibras que es enrollada en forma de rosca en un haz de fibras, puede ser necesario cortar las fibras en cada una de las operaciones, lo que causa una urdimbre de fibras que tienen extremos abiertos en cada uno de los bordes de la urdimbre. Esto presenta problemas adicionales cuando se desea fabricar láminas tubulares resinosas en cada extremo del haz, ya que el material resinoso fluye al interior de la fibra y las obstruye.

Lo que se necesita es un procedimiento para preparar estos elementos separadores de haces tubulares que sea más adaptable a una producción en gran escala, que resuelva o minimice los problemas de los procedimientos de

400 145

24 FEB



la técnica anterior, y que sea capaz de tratar y transformar fibras huecas de diámetro muy pequeño en un haz tubular.

5 Por lo tanto, la invención se refiere a un método y un aparato perfeccionados para preparar un conjunto de membrana permosselectiva a partir de una o más fibras continuamente huecas, enrollando al menos una fibra hueca alrededor de un par de miembros de soporte separados y sustancialmente paralelos, para formar así una cinta móvil, enrollando la cinta alrededor de un miembro central o de núcleo para formar un haz en forma de rosca, aplicando una banda de resina solidificable a una o más secciones transversales del haz, solidificando la resina y cortando al menos una de las bandas de resina solidificada, para formar así una porción frontal de lámina tubular que tiene cabos de fibra abiertos que terminan en ella. Preferiblemente, la resina es aplicada a medida que la cinta es enrollada para formar el haz. Las fibras huecas pueden enrollarse o devanarse alrededor de miembros de soporte de monofilamentos o filamentos múltiples, sobre los cuales se deposita preferiblemente una capa adhesiva.

10

15

20

Pueden obtenerse resultados particularmente buenos cuando la cinta es enrollada sobre un miembro de núcleo perforado y se forman dos porciones frontales de lámina tubular a partir de dos bandas de resina solidificada, en el haz tubular. Son típicas de las resinas solidificables que pueden emplearse los cauchos de silicona curables y las resinas epoxídicas catalizadas. Puede ser deseable aplicar calor a las fibras huecas en la zona de los miembros de soporte, para reblandecer con ello la fi-

25

30

400 145

24 FEB 1972



bra en contacto con el miembro de soporte. La(s) fibra(s) hueca(s) enrolladas alrededor de los miembros de soporte pueden ser sometidas ventajosamente a un tratamiento modificador antes de que la cinta sea enrollada o bobinada en forma de un haz.

5

Probablemente la invención pueda comprenderse mejor por medio de la siguiente Memoria descriptiva y observando los dibujos que se acompañan, en los que la Figura 1 es un dibujo esquemático de una realización del aparato de la invención. La Figura 2 es una vista más detallada de un elemento separador en el que se incorpora una membrana permosselectiva de la invención, y la Figura 3 es una vista ampliada de una parte de una zona frontal de lámina tubular del haz tubular montado en el elemento separador de la Figura 2.

10

15

El procedimiento se describe convenientemente haciendo referencia a la Figura 1. Se prepara una cinta de fibras por medio de un armazón o bastidor 10 giratorio, montado de modo que gira alrededor de un soporte guía 11 estacionario (los medios de giro no se muestran). Sobre dicho soporte guía hay montados dos carretes 12 de monofilamento, por ejemplo monofilamento de policarboxamida, y el monofilamento guía 13 de cada carrete se une a un dispositivo enrollador 14. A medida que el dispositivo bobinador o enrollador 14 gira (no se muestran los medios de giro) en la dirección de la flecha A, los monofilamentos son desenrollados de los carretes 12 y se mueven en la dirección de la flecha B hacia el dispositivo bobinador, y son enrollados sobre el mismo. Los carretes están montados con un sistema de freno ajustable (que no se muestra),

20

25

30

22.2.72

400 145



de modo que se mantiene un grado controlable de tensión para mantener suficientemente tensos los monofilamentos guía a medida que son desenrollados de los carretes.

5 El armazón giratorio 10 consta de una serie de bobinas 15 de fibra hueca montadas sobre una placa de apoyo 16. Estas bobinas 15 suministran fibras huecas 17, aisladas o en haces, a través de guías 18 de las fibras, montadas en el anillo 19, para su unión y enrollado en las guías móviles de los monofilamentos. El anillo 19 está
10 unido rígidamente con la placa de apoyo 16 por medio de abrazaderas 20, o medios equivalentes. En funcionamiento, el bastidor 10 gira (no se muestran los medios de giro) alrededor del soporte guía estacionario 11 en la dirección de la flecha C, con lo que las fibras huecas son bobinadas
15 o enrolladas alrededor del par de guías 13 de monofilamentos, al mismo tiempo que son arrastradas hacia el dispositivo de bobinado 14, y enrolladas en él, formando una cinta de fibras huecas. La cinta de fibras huecas avanza hacia el dispositivo bobinador 14 citado, y es enrollada en el
20 mismo en forma de rosca.

A medida que la cinta de fibras huecas es enrollada en forma de rosca, se aplica una banda de resina solidificable 21 junto a uno de los extremos del haz de fibras huecas, y después se cura para formar una lámina
25 tubular resinosa. Una vez formado un haz tubular de fibras huecas de tamaño suficiente, el procedimiento es interrumpido para extraer dicho haz, se unen de nuevo las guías de monofilamentos al dispositivo enrollador, y después se comienza de nuevo el procedimiento para formar otro haz tubular.
30 Si la resina no está totalmente curada, el haz tubular



puede colocarse en una estufa a una temperatura apropiada para acelerar el curado, o puede almacenarse y dejarse curar a temperatura ambiente.

5 Para convertir el haz tubular en un elemento separador, se corta después en un plano generalmente perpendicular al eje de dicho haz tubular, a través de la lámina tubular de resina curada. La operación de corte forma una superficie plana llamada una cara de lámina tubular, que tiene extremos de fibras abiertos que terminan
10 en ella.

Aunque se describieron guías de monofilamentos con respecto a la descripción de la Figura 1, pueden emplearse muchas clases diferentes de miembros guía. Además de una diversidad de monofilamentos, tales como poli-
15 carboxamida, otros materiales para miembros guía comprenden el alambre, monofilamentos retorcidos, trenzados o en cinta de poliéster, polycarboxamida, algodón y cáñamo.

Las fibras huecas útiles para procedimientos de separación por permeación o permeabilidad son muy conocidos y abarcan muchas clases diferentes de materiales poliméricos. Se han usado ampliamente, por ejemplo, celulosa y ésteres de celulosa, tales como triacetato de celulosa. Se pretende que la invención comprenda materiales tales como poliamidas, poliésteres, poliolefinas, polisiloxanos y poliestireno.
20
25

En general, el procedimiento de esta invención es de máximo valor en la fabricación de elementos separadores en que se emplean fibras huecas de ánima muy fina y de pared delgada. Pueden prepararse fibras huecas con
30 un diámetro exterior tan pequeño como de 10 micras. Fre-

400 145

24 FEB 1972



cuentemente, el diámetro exterior varía entre 10 y 50 micras, pero, dependiendo del uso final, pueden usarse fibras de hasta 300 a 500 micras, e incluso mayores. De modo correspondiente, el espesor de pared puede variar entre
5 aproximadamente 1 micra y hasta 50 micras. Las fibras huecas de ánima fina de estas dimensiones dan la mayor cantidad de área superficial por la unidad de volumen, y por esta razón se prefieren frecuentemente.

La cinta de fibras huecas puede ser simplemente
10 enrollada de forma de rosca a lo largo de un borde de dicha cinta, en posición transversal con respecto a los miembros de guía, o bien la cinta puede ser enrollada en forma de rosca alrededor de un núcleo, o preferiblemente un núcleo hueco y perforado, que después puede usarse como
15 colector de entrada o salida de fluido al haz de fibras. Este colector de fluido proporciona ventajosamente una uniformidad mejorada de flujo de fluido a través del haz de fibras, lo que es muy importante, por ejemplo, en la desalinización, en la que la salmuera fluye usualmente a través del haz de fibras, y el material que ha sido permeado
20 es descargado del interior de las fibras, y donde la salmuera concentrada, si se encuentra en una zona que puede causar manchas, podría provocar ensuciamiento y pérdida de eficiencia de la instalación.

25 Los núcleos perforados pueden asumir una diversidad de formas. Pueden ser cilíndricos, y en general cilíndricos con extremos ahusados, cilíndricos con porciones extremas de menor diámetro, o bien los núcleos pueden tener acanaladuras en su superficie exterior para una mejor
30 distribución del flujo de fluido.

400 145



En la Figura 2 se muestra un elemento separador preparado según el procedimiento anteriormente descrito, en el que la cinta de fibras fué enrollada alrededor de un núcleo cilíndrico perforado, y fué fabricada de modo que tuviera dos láminas tubulares. Las láminas tubulares 30 han sido cortadas para dar una cara 31 (superficie plana) que tiene extremos abiertos 32 de las fibras huecas 33 que terminan en ellas. Hay una pluralidad de segmentos 33 de fibras que van de uno a otro lado de las dos láminas tubulares 30, y es posible el acceso al interior de los segmentos desde cualquiera de los extremos. Un núcleo 34 que tiene perforaciones 35, está colocado en posición central, y en contacto hermético para los líquidos con la lámina tubular de resina 30. Una parte de la cara 31 de lámina tubular está ampliada en la Figura 3 para mostrar los extremos abiertos 32 de los segmentos 33 de fibras huecas, cerradas herméticamente en el interior de la lámina tubular resinosa 30.

Las láminas tubulares son formadas aplicando una resina solidificable a una sección transversal del haz de fibras huecas. Puede formarse más de uno de estos tubos. Puede formarse un elemento separador con una sola lámina tubular, aplicando la resina a una sección transversal adyacente a uno de los extremos del haz de fibras. Según la anchura del haz de fibras huecas, puede ser más conveniente aplicar la resina a una sección transversal situada en posición central, con lo que, después del curado, el corte a través de la sección transversal produce dos elementos separadores, cada uno de ellos con una sola lámina tubular. Como se ha mostrado anteriormente, puede formarse

400 145



24 FEB 1972

5 un elemento separador con una lámina tubular en cada extremo. También es posible, con una cinta ancha, producir varios elementos separadores de una vez, por ejemplo aplicando una resina solidificable a cada una de varias secciones transversales separadas del haz de fibras.

10 Es posible inyectar o incrustar un material solidificable en el haz de fibra enrollado para preparar una lámina tubular, pero es preferible y más conveniente aplicar la resina al haz a medida que está siendo enrollado, para asegurar la impregnación uniforme de cada una de las fibras en la resina de impregnación. Puede usarse también un método centrífugo para formar láminas tubulares con un haz ya formado.

15 Además, una vez que se ha formado el haz tubular de fibras huecas sobre el dispositivo bobinador, las láminas tubulares pueden alcanzar un diámetro mayor que el diámetro de dicho haz, aplicando más material solidificable a la lámina tubular en banda, y, si se desea, pueden usarse materiales reforzantes, tales como fibra de vidrio o cintas de vidrio. Después del curado, la lámina tubular puede ser mecanizada hasta un diámetro preciso, y tornearse una acanaladura anular en forma de "O" para conseguir la junta hermética a los flúidos entre la lámina tubular y el alojamiento exterior.

25 También es posible insertar el haz tubular, desde el dispositivo de bobinado, a un conjunto de alojamiento, y curar directamente la lámina tubular en el alojamiento. En realidad, el alojamiento puede ser fabricado directamente alrededor del haz tubular antes de que el material solidificable se haya curado y la unidad completa
30



haya sido curada en una estructura integral.

De manera similar a la usada para preparar las láminas tubulares, también pueden fabricarse desviadores resinosos para dirigir el flujo de flúidos a través del haz de fibras.

Pueden usarse muchos tipos de materiales solidificables, incluyendo una resina termoplástica plastificada por calor, que endurece al enfriarse. Generalmente, sin embargo, se emplean materiales termoendurecibles o polimerizables para obtener resistencia a los disolventes, resistencia química, y resistencia mecánica para soportar las presiones y temperaturas elevadas. Las resinas epoxídicas se prefieren para muchas aplicaciones. Los cauchos de silicona se prefieren para fabricar aparatos médicos, como por ejemplo un riñón artificial. Frecuentemente, el material solidificable tiene que ser catalizado para solidificar adecuadamente, en cuyo caso la invención comprende el añadir separadamente el catalizador y dicho material solidificable, si la combinación de ambos se endurece demasiado rápidamente para ser añadida convenientemente al haz de fibras durante la operación de enrollado.

Además de los miembros de guía en el borde de la cinta de fibras, también es posible emplear monofilamentos adicionales, para disponer de un soporte para una cinta de fibra ancha, o cintas más estrechas, si se desea disponer de un elemento separador entre capas sucesivas de fibras a medida que son bobinadas en un haz.

La velocidad de los miembros-guía en movimiento de avance puede hacerse variar también en relación con la velocidad de enrollado de las fibras huecas alrededor

400 145

24 FEB 1972



de los mismos, para variar la distribución de las fibras desde una alineación muy apretada, que causa un haz de fibras en el que las fibras están en disposición casi paralela, hasta una alineación más abierta, en la que las fibras del haz de fibras tienen una disposición entrecruzada.

5

El dispositivo de enrollamiento o bobinado puede moverse también a velocidad constante, o bien la velocidad puede hacerse variar automáticamente para obtener una velocidad constante de la cinta, a medida que aumenta el diámetro del haz de fibras enrollado en forma de rosca.

10

Ocasionalmente, la cinta móvil de fibras huecas puede requerir que el deslizamiento de las fibras huecas a lo largo del elemento de guía sea minimizado o evitado. Esto puede conseguirse de diferentes maneras.

15

Los miembros de guía pueden comprender tiras con un adhesivo de contacto sobre al menos una cara, o pueden usarse tiras que tengan un material adhesivo aplicado sobre sí, que es activado por calor u otro medio. Se ha encontrado que, en lugar de adhesivos, el borde de la cinta móvil de fibras, y los correspondientes pliegues de las fibras, pueden someterse a una cantidad suficiente de calor para reblandecer la fibra, con lo que los pliegues o nudos de las fibras se aplanan. Al enfriarse, los pliegues conservan su configuración aplanada, y es menos apto para resbalar.

20

Muchos dispositivos de fibras huecas requieren alguna forma de tratamiento después del hilado de la fibra, usualmente un tratamiento químico, para alcanzar o alterar las características de permeabilidad. Con frecuencia, todo lo que se necesita es un simple lixiviado de la fibra para extraer un plastificante y/o algún otro aditivo.

25

30

400 145

24 FEB 1959



Algunas fibras huecas de triacetato de celulosa alcanzan una permeabilidad óptima si se lavan o lixivian en agua caliente (50-80°C). En otros casos puede desearse una modificación química, tal como la hidrólisis de un éster de celulosa a celulosa.

El procedimiento de esta invención es fácilmente adaptable al tratamiento de fibras de la cinta de fibras antes de enrollar o bobinar dicha cinta para formar un haz tubular. Todo lo que se precisa hacer es llevar la cinta de fibra al baño o cámara de tratamiento antes de bobinarla en forma de un haz de fibras. La humedad en exceso sobre la superficie de las fibras puede interferir con la unión o capacidad de curado del material solidificable, en cuyo caso ha de emplearse algún medio para extraer esta humedad o líquido superficial, como por ejemplo el secado soplando aire caliente transversalmente a la cinta, o empleando un vacío. Cuando la fibra ha de ser tratada de alguna manera, frecuentemente es ventajoso fijar los pliegues o nudos de la fibra a los elementos de guía para impedir el deslizamiento.

Empleando el aparato de la Figura 1, se preparó una cinta móvil de fibras huecas, y se enrolló en forma de rosca alrededor de un núcleo perforado cónico.

Como miembros móviles de soporte se emplearon monofilamentos de policarboxamida, de ensayo de 1,8 kg (capaz de soportar 1,8 kg.), que fueron unidos a un núcleo perforado ahusado de poli(cloruro de vinilo), que tenía una superficie roscada (superficie acanalada). La velocidad de avance del monofilamento fué inicialmente de aproximadamente 20 cm. por minuto, y fué aumentada gradualmente

400 145



durante el bobinado, hasta 45,8 cm. por minuto al final del tratamiento.

Se emplearon fibras huecas de acetato de celulosa plastificado con sulfolano. Las fibras tenían un diámetro exterior medio de 46 micras, y un diámetro interior medio de 30 micras. Se incorporó en un haz un total de 180 g. de fibra, así como en la subsiguiente cuba de ensayo. La operación de bobinado de la fibra requirió el empleo de seis bobinas de fibras, que giraban a una velocidad de 341 revoluciones por minuto (rpm) alrededor de los soportes de los monofilamentos. Con cada vuelta, la hebra de fibra de cada bobina suministraba dos longitudes de fibras sobre la cinta móvil, una "encima" y otra "debajo". Como cada hebra contenía dieciséis fibras, ésto significa que la velocidad total de suministro y colocación de fibras era de 64.000 longitudes de fibra por minuto (341 x 6 x 2 x 16). "Longitud de fibra" quiere decir la porción de cada longitud continua de fibra necesaria para salvar la distancia de un soporte a otro.

Durante la operación de bobinado es conveniente aplicar continuamente una línea fina de resina solidificable en posición adyacente al menos a un extremo del haz de fibras, a medida que está siendo formado por la operación de bobinado. De este modo, cada una de las fibras es humectada uniformemente por la resina, y se reduce notablemente la posibilidad de fugas, y pueden eliminarse totalmente. Para usos no médicos, una resina epoxídica da excelentes propiedades en la lámina tubular curada. Se prefiere el caucho de silicona de calidad de usos médicos para oxigenadores de sangre y riñones artificiales.

400 145

24 FEB. 1972



Una formulación con resina epoxídica empleada con mucho éxito en el procedimiento anterior consta de los siguientes:

	Poli(éter glicidílico) [⊗]	55,49 % en peso
5	Poli(éter glicidílico) ^{⊗⊗}	18,87
	ftalato de dibutilo	14,79
	Agente de curado Z ^{⊗⊗⊗}	7,69
	Trietanolamina	0,04
	Acido láctico	0,44
10	Sílice coloidal	2,68
		<hr/>
		100,00

⊗ Poliéter de bisfenol A, que tiene un peso equivalente epoxídico de 172-178.

15 ⊗⊗ Poliéter de bisfenol A, que tiene un peso equivalente epoxídico de 186-192.

⊗⊗⊗ Aducto de m-fenilendiamina y metilendiamina con éter fenil glicidílico.

20 Para extender una banda delgada de resina, la formulación de resina epoxídica es bombeada desde un mezclador continuo, a través de una aguja hipodérmica del Nº 18, de 5,1 cm. de longitud. Se emplean dos de estas agujas como cabezales distribuidores si se desea una lámina tubular a cada extremo. Después de la fabricación del haz, el curado de la resina epoxídica puede completarse 25 calentándola a 60°C durante 5 horas en una estufa. La temperatura de curado varía según la composición de la fibra hueca, y no debe exceder de una temperatura que haga degradarse o alterar de modo importante la permeabilidad de la fibra. 30

400 145

24 F



Después del curado de la resina epoxídica, la lámina tubular resinosa es cortada en un plano generalmente perpendicular al eje del haz, para formar fibras con extremos abiertos, tales como las mostradas en la Figura 3. La unidad separadora es cerrada después herméticamente en el interior de un alojamiento, en el que se preparan juntas herméticas al agua entre la lámina tubular y el alojamiento, permitiendo así que el flujo de fluido a través de las fibras esté separado del flujo de fluido de alrededor del exterior de las fibras. Estas unidades son comparables a los cambiadores, ya familiares, de haces de tubos.

Antes de su uso como dializador, por ejemplo, las fibras de acetato de celulosa son embebidas en agua durante tiempo suficiente para extraer el plastificante de sulfolano. Esta maceración en agua puede no ser necesaria si se emplean materiales poliméricos distintos del acetato de celulosa para preparar las fibras huecas.

En lugar de resinas epoxídicas, pueden prepararse unidades destinadas al uso como riñón artificial, en las que se usa una calidad aprobada médicamente de caucho de silicona para preparar las láminas tubulares. Un riñón artificial es útil para dializar la sangre de una persona con alteraciones en el funcionamiento de los riñones, para eliminar los productos residuales del cuerpo, tales como la urea, que ya no puede excretar el cuerpo.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 25 de Febrero de 1971, bajo el número 118.598, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

400 145

28 JUN



las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que son preparadas dos porciones frontales de lámina tubular cortando dos bandas de resina solidificada.

5 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cinta es bobinada alrededor de un miembro de núcleo perforado.

10 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la resina solidificable empleada es un caucho de silicona curable o una resina epoxídica catalizada.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que es depositada una capa adhesiva sobre los miembros de soporte.

15 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que es aplicado calor a las fibras huecas en la zona de los miembros de soporte, para reblandecer así la fibra en contacto con el miembro de soporte.

20 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la(s) fibra(s) hueca(s) bobinada(s) o enrollada(s) alrededor de los miembros de soporte son sometidas a un tratamiento modificador antes de que la cinta sea enrollada formando un haz.

25 10ª.- Un procedimiento para la fabricación de un conjunto de membrana permselectiva a partir de una o más

20.6.74

Re

400 145



fibras continuamente huecas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 JUN. 1974

P.A.

Be

Alberto de Elzaburu
Por Poderes

24 FEB 1912



400145

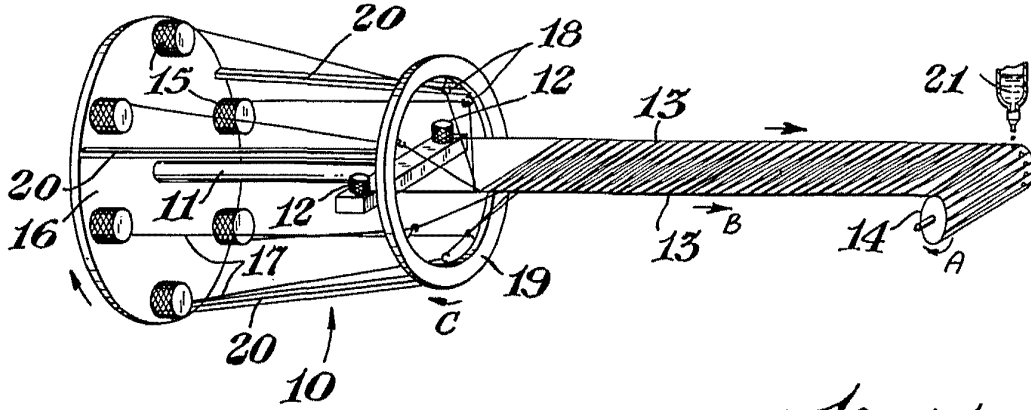


Fig. 1

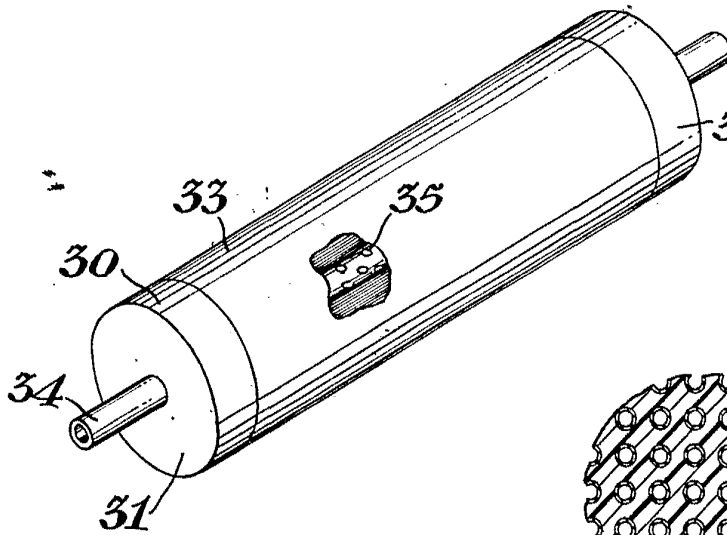


Fig. 2

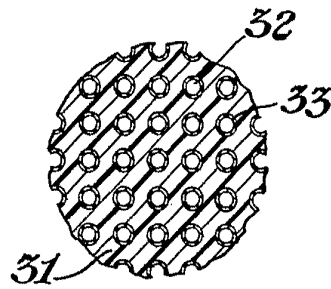


Fig. 3

Alfonso de Paz y Salas
Pat. Eng.