

PATENTE DE INVENCION

Ref.: SG 4129.



Int. Cl.º: DOIF/BOID, CO8F

12

418706

418706

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FIBRAS HUECAS

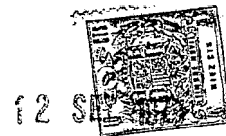
=====

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en
22 Avenue Montaigne, París 8e, Francia.

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevas fibras huecas con propiedades ultrafiltrantes.

- Por fibras huecas, en la presente descripción,
5. se designan fibras que poseen un canal continuo, dispuesto longitudinalmente en el interior de la fibra.



5. Las fibras huecas han dado lugar, en un pasado reciente, a numerosos estudios y a un gran número de publicaciones muy diversas. Una retrospectiva sobre el asunto figura por ejemplo en la Encyclopedia of Polymer Science and Technology 15 258 - 272 (1971).

10. Las fibras huecas de ésteres celulósicos, tales como acetato de celulosa, son las que se han desarrollado especialmente; presentan sin embargo inconvenientes inherentes a la naturaleza del polímero que las constituye; entre estos inconvenientes, pueden citarse los riesgos de modificaciones de las propiedades de las fibras como consecuencia de una hidrólisis lenta y/o parcial de las funciones ésteres, teniendo lugar esta hidrólisis ya sea simplemente en el curso del tiempo, ya sea por ejemplo bajo la acción de agentes de limpieza. Esta es la razón por la cual se ha intentado realizar 15 fibras huecas a base de otros materiales: como materiales utilizables, los polímeros de acrilonitrilo se han revelado particularmente interesantes.

20. Paralelamente a esta evolución relativa a la naturaleza química de las fibras huecas, estudios realizados han llevado a la adaptación de la estructura de las fibras. En particular, se han buscado fibras huecas que posean una mayor permeabilidad con relación a los flúidos que las atraviesan.

25. Así, en la patente de EE.UU. 3423491 se ha propuesto hilar en estado fundido una mezcla de polímero termoplástico y de un plastificante, y después eliminar el plastificante por lixiviación. El polímero termoplástico puede ser poli- acrilonitrilo plastificante por lixiviación. El polímero termoplástico puede ser poli- acrilonitrilo con comonomeros no iónicos tales como acetato de vinilo. El contenido en plastifi 30



5. cante de la mezcla polímero termoplástico/plastificante, bien entendido, se halla limitado por el hecho de que esta mezcla debe poder hilarse en fundido. Por esta razón, este procedimiento y las fibras huecas así preparadas son eficaces principalmente en ósmosis inversa en razón de su grado de rechazo de sal que no es nulo y que incluso es prácticamente superior al 75 %.

10. Para ciertas aplicaciones tales como la ultrafiltración y la diálisis (en particular la hemodiálisis), fibras huecas que tengan tal grado de rechazo de sal no son deseables e incluso pueden proscribirse.

15. Se ha propuesto entonces realizar fibras huecas revestidas de polímeros de acrilonitrilo, estando constituida la pared de estas fibras esencialmente por un revestimiento de un substrato poroso. Estas fibras se describen en la patente de EE.UU. 3.674.628. También se describen en el informe de investigación y desarrollo del gobierno de EE.UU. PB.192.846.

Su procedimiento de preparación consiste en:

20. a) inyectar una solución de polímero en una hilera con orificio en corona,

b) congelar una zona periférica del filamento que sale de la hilera, y después simultanea o posteriormente,

25. c) coagular la zona periférica interna y/o externa de la fibra. Prácticamente, la congelación se efectúa por paso por aire de la fibra con vistas a la formación a la salida de la hilera que es una hilera denominada emergente; la coagulación se efectúa por acción de un agente coagulante, es decir, no disolvente del polímero que constituye la fibra.

30. Un procedimiento semejante ha sido propuesto para las fibras celulósicas (Encycl. Polym. Sc. Tech. 15 263 (1971) pe-



ro ha conducido a fibras de ósmosis inversa con grado de rechazo de sales elevados. (Se sabe en efecto, como la confirma la patente de EE.UU. 3423 491, que el procedimiento de preparación de las fibras influye generalmente mucho sobre las propiedades y/o rendimientos de las fibras).

5.

Aunque las fibras revestidas constituyen un progreso importante, presentan en ciertos casos inconvenientes; así pues cuando se desee mejorar la turbulencia de los flúidos que atraviesan los aparatos de fibras huecas que confieren

10.

a estas fibras configuraciones particulares tales como ondulaciones, rizado, trenzado y otras, el revestimiento de dichas fibras constituye un punto de fragilidad susceptible de dar origen a circulaciones parásitas de flúidos. La fragilidad de dichas fibras se manifiesta además en diver-

15.

sas ocasiones: cuando se las desea manipular en aparatos automáticos en los cuales circulan a grandes velocidades y con fuertes aceleraciones o deceleraciones; cuando se utilizan con una presión diferencial a uno y otro lado de las paredes de estas fibras; en este último caso, que es el de la ultra-

20.

filtración, se observa que las fibras son tanto más frágiles cuando más elevado es el contenido en comonomero iónico de acrilonitrilo, por ejemplo superior a un 5 % (en número).

25.

Un objeto del invento es por tanto proporcionar fibras huecas de polímero de acrilonitrilo que no presentan los inconvenientes de la técnica anterior y en particular fibras sin revestimiento de permeabilidad elevada.

Se han descubierto ahora, y ello constituye el objeto del presente invento, fibras huecas caracterizadas por el hecho de que:

30.

1) Están constituidas por un copolímero de acrilonitri



lo y por un monómero olefínicamente insaturado portador de grupos sulfónicos eventualmente salificados (designándose este monómero en lo sucesivo en síntesis por la expresión como número sulfónico).

5. 2) Son microporosas y poseen microporos de diámetro medio inferior a 100 \AA .

3) Sus paredes poseen un índice de vacío comprendido entre 40 y 80 %.

10. Por índice de vacío de la pared de una fibra hueca microporosa, se designa el número $100 \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right)$

siendo V_1 el volumen ocupado por la pared de una muestra E_1 de fibra hueca microporosa de peso p

15. siendo V_2 el volumen ocupado por la pared de una muestra E_2 de fibra hueca de estructura compacta que posee un peso p y está constituida por el mismo material polímero que la fibra hueca microporosa.

Por fibra hueca de estructura compacta se designa una fibra hueca estanca al agua a una presión relativa interior de 3 bares.

20. En la práctica los volúmenes V_1 y V_2 se calculan a partir de las medidas de la longitud y de los diámetros internos y externos de las muestras E_1 y E_2 , efectuándose de por sí estas medidas por simples observaciones ópticas (al microscopio para los diámetros); además la muestra E_2 de fibra hueca

25. de estructura compacta de volumen V_2 se obtiene por secado (a 60°C y bajo una presión absoluta de 10 mm de mercurio) de la muestra E_1 de fibra hueca microporosa de volumen V_1 ; aunque las dimensiones de la muestra de fibra hueca varíen en el curso del secado (existe cierta contracción); sin embargo el peso p de materia seca es conservado y el volumen V_2 de la mues-

30.



5. tra E_2 es el mismo (precisamente en razón de su estructura compacta) que el volumen de una muestra ficticia E_3 que tiene el mismo largo y el mismo diámetro interno que E_1 y que no se distingue de E_1 sino por su diámetro externo; de ello se desprende que el índice de vacío $100 \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right)$ corresponde a la contracción volúmica debida al paso de la estructura microporosa a la estructura compacta.

10. Como comonomero sulfónico de acrilonitrilo, se utilizan generalmente productos de fórmula: $\text{CHR}_1 = \text{CR}_3 - \text{A}-\text{Y}$ (I) en la cual

Y representa un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ ó $-\text{SO}_3\text{M}$, siendo M un átomo metálico, con preferencia un metal alcalino.

R_1 y R_3 representan el átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

15. A presenta un enlace valencial, un grupo A' ó un grupo $-\text{O}-\text{A}'-$,

20. A' representa un grupo divalente hidrocarbonado alifático saturado o no saturado, recto o ramificado, un núcleo aromático no sustituido, o una cadena monoaromática-monoalifática en la cual una de las valencias libres es portada por un átomo de carbono, y la otra por un átomo de carbono del núcleo aromático.

25. Como comonomero sulfónico de acrilonitrilo pueden citarse más específicamente los ácidos vinilsulfónico, alilsulfónico, metalilsulfónico, estirenosulfónico, viniloxibencenosulfónico, aliloxi- y metaliloxibencenosulfónico, aliloxi- y metaliloxietilsulfónico, así como las sales de estos diversos ácidos, con preferencia sus sales alcalinas.

30. La proporción de comonomero sulfónico en el copolímero de acrilonitrilo se halla generalmente comprendida entre 1 y



- 50 % (en número) de motivos monómeros sulfónicos con preferencia entre 5 y 15 %. Los copolímeros de acrilonitrilo poseen una viscosidad específica (medida a 25^oC en solución a 2 g/l en dimetilformamida) comprendida habitualmente entre 0,1 y 3 con preferencia entre 0,5 y 1,5.
5. El diámetro de los microporos de las fibras según el invento se determina al microscopio electrónico por observación de las superficies y/o de las secciones de las fibras; la observación se hace con preferencia al aumento 20.000.
10. El diámetro exterior de las fibras huecas del invento se halla habitualmente comprendido entre 50 y 1000 μ , con preferencia entre 100 y 600 μ ; el espesor de su pared está generalmente comprendido entre 5 y 40 %, con preferencia entre 10 y 25 % del diámetro exterior.
15. Las fibras huecas según el invento se hallan generalmente exentas de vacuos (espacios vacíos, incluso en las paredes de las fibras, y cuya mayor dimensión es superior a 5 μ aproximadamente) y no comprenden revestimiento o capa densa en superficie. Su grado de rechazo respecto de las sales es nulo (medido a una presión de 2 bares para una solución acuosa de NaCl a 10 g/l).
20. El invento se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de fibras huecas y en particular fibras huecas como las que se definen anteriormente.
25. Este procedimiento se caracteriza por el hecho de que se inyecta en una hilera de orificio anular un colodión formado por una solución de copolímero de acrilonitrilo y de comonómero sulfónico en un disolvente (o mezcla de disolventes) orgánico polar y que, inmediatamente a la salida de la hilera, se coagula el interior y el exterior de la fibra hue-
- 30.



ca naciente con ayuda de un fluido coagulante escogido en el grupo constituido por:

5. a) las soluciones acuosas de sales minerales que tengan concentraciones inferiores a la saturación, habitualmente comprendidas entre 1 y 35 % en peso con preferencia comprendidas entre 5 y 20 %,

10. b) un disolvente orgánico polar o mezcla de disolventes orgánicos polares, siendo este disolvente o mezcla de disolventes no disolvente(s) con respecto al copolímero de acrilonitrilo y miscible con el disolvente del colodión.

Por "colodión" se designa una solución de copolímero de acrilonitrilo y de comonomero sulfónico destinada a ser hilada.

15. Como disolvente orgánico polar susceptible de formar el colodión, se utilizan de una manera general los disolventes conocidos respecto de los copolímeros acrilonitrilo/monómero sulfónico; mas específicamente pueden citarse el dimetilsulfóxido, la dimetilacetamida, la hexametilfosfotriamida y sobre todo la dimetilformamida (DMF).

20. En lugar de un disolvente único el colodión puede obtenerse a partir de una mezcla de disolventes; a este disolvente o mezcla de disolventes puede agregarse igualmente una fracción menor de no disolvente de polímero, en la medida en que el conjunto permanezca disolvente del polímero de acrilonitrilo.

25. La concentración del colodión en copolímero de acrilonitrilo es generalmente superior al 5 % en peso e inferior a la saturación; es con preferencia superior al 20 % en peso.

30. El colodión se coagula a continuación por simple puesta en contacto del mismo con el fluido coagulante, inmediata



- mente a la salida de la hilera; tal coagulación inmediatamente a la salida de una hilera, sumergida, ha sido también prevista en la patente norteamericana Nº 3.674.628, pero en este último procedimiento la diferencia de temperatura entre el colodión
5. y el fluido coagulante era lo suficientemente grande para efectuar un congelado inmediato. En el procedimiento según la presente invención, no existe esta etapa de congelado y la diferencia de temperatura entre el colodión y el baño coagulante es practicamente inferior a 30°C.
10. La coagulación externa de la fibra hueca naciente se efectúa practicamente haciendo circular dicha fibra en vía de formación por un baño de fluido coagulante (en síntesis "baño coagulante").
15. La coagulación interna de la fibra hueca naciente se efectúa practicamente por inyección de fluido coagulante en el alma, es decir, en el interior de la fibra en vía de formación.
20. La temperatura de los fluidos coagulantes y del colodión puede variar en amplios límites; se halla generalmente comprendida entre -10 y +40°C con preferencia entre 0 y 30°C; las bajas temperaturas favorecen en general la ausencia de vacíos; las temperaturas del colodión, del fluido coagulante interno y de la hilera son habitualmente iguales por razones de orden tecnológico; en cambio la temperatura del baño coagulante puede
25. ser diferente de las tres temperaturas citadas anteriormente.
30. Cuando el fluido coagulante es una solución acuosa de sal mineral, se utiliza ventajosamente, como sal mineral, una sal soluble (en agua) de metal alcalino o alcalino-térreo; se prefiere generalmente utilizar cloruro sódico. No obstante pueden utilizarse también los cloruros, sulfatos, nitratos y percloratos de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, sin el



límite de su solubilidad.

El poder no disolvente de estas soluciones acuosas puede modificarse por adición de disolventes orgánicos polares miscibles, por ejemplo dimetilformamida, en proporción con preferencia inferior al 40 %.

5.

Cuando el fluido coagulante es un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos polares, se utiliza ventajosamente como disolvente del copolímero de acrilonitrilo alcoholes tales como metanol, etanol, propanoles, butanoles, dioles alifáticos, en particular etileno glicol, o también cetonas alifáticas, tales

10.

como acetona y metiletilcetona; el poder no disolvente de este disolvente o mezcla de disolventes puede modificarse por adición de cantidades menores (generalmente menos de 25 %) de disolventes del copolímero de acrilonitrilo tales como los citados anteriormente (dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, hexametilfosfotriamida).

15.

En el curso de la coagulación una parte del disolvente del colodión migra al fluido coagulante, lo cual, en consecuencia, puede modificar algo la composición respectiva.

20.

Con el fin de asegurar una forma regular y simétrica a las fibras huecas, se prefiere colocar en posición la hilera según un eje vertical con deslizamiento del colodión de arriba abajo; las hileras son prácticamente hileras sumergidas.

25.

La puesta en contacto de la fibra naciente con los fluidos coagulantes se prosigue al menos hasta que la fibra se encuentre suficientemente endurecida para ser manipulable y para no fluir en las condiciones funcionales.

30.

La coagulación que se describe anteriormente puede ser seguida por un lavado con agua pura para eliminar lo esencial de los constituyentes no polímeros de la fibra (disolventes y/o sales en particular).

418706

- 11 -



Las fibras como se preparan por el procedimiento de coagulación descrito anteriormente puede mejorarse por un tratamiento térmico acuoso con el fin de mejorar sus rendimientos y en particular su permeabilidad.

5. Las fibras huecas sometidas a este tratamiento pueden haber experimentado un lavado parcial con agua pura o con ayuda de una mezcla agua/disolvente orgánico pero, sea como fuere, en el momento del tratamiento térmico acuoso, las fibras contienen ventajosamente también un poco del o de los disolventes que

10. constituyen inicialmente el colodión; más precisamente, la proporción de las fibras huecas en disolvente residual en el curso del tratamiento térmico acuoso está generalmente comprendida entre 5 y 20 %, con preferencia entre 10 y 17 %.

15. Este tratamiento térmico acuoso consiste en sumergir las fibras huecas en agua o una mezcla acuosa no disolvente a una temperatura comprendida entre 60 y 250°C, con preferencia entre 80 y 190°C.

20. El agua o las mezclas acuosas utilizadas pueden ser en fase vapor; es sin embargo preferible utilizarlas en fase líquida. Bien entendido, el tratamiento según el invento por encima de los 100°C puede necesitar operar bajo presión cuando se desee utilizar agua líquida para efectuar el tratamiento térmico acuoso.

25. El contenido en agua de las mezclas acuosas utilizables en el tratamiento según el invento es habitualmente superior al 50% en peso, con preferencia superior al 90%. El agua puede mezclarse a disolventes orgánicos o a electrolitos minerales u orgánicos pero se prefiere utilizar mezclas neutras química y especialmente no básicas, con el fin de no provocar ataque químico del copolímero de acrilonitrilo. Un valor pH de 6 a 8 conviene generalmente.

30. Según una forma de realización ventajosa, el tratamien



to térmico acuoso según el invento se efectúa en continuo haciendo circular en continuo la fibra en el baño de tratamiento, que es un baño de agua caliente, siendo entonces la presión la atmosférica y la temperatura al menos igual a 100°C.

5. La duración del tratamiento es habitualmente de 5 segundos a 5 minutos pero no existe límite superior crítico para la duración del tratamiento.

10. El tratamiento térmico acuoso descrito anteriormente es además y con preferencia acompañado de un estiramiento longitudinal de las fibras; este estiramiento es habitualmente de 50 a 500 %, con preferencia de 100 a 250 %.

15. Por último puede conferirse una mejor estabilidad dimensional a las fibras estiradas efectuando una relajación por permanencia ulterior de estas fibras sin contracción de alargamiento en un baño acuoso a temperatura de preferencia inferior a la de tratamiento térmico.

20. Las fibras según el invento pueden conservarse en estado húmedo en particular glicerinado (inmersión de las fibras en una mezcla agua/glicerina con al menos 40 % en peso de glicerina).

25. Las fibras según el invento poseen una excelente permeabilidad al agua que las hace especialmente ventajosas en ultra filtración así como en diálisis, en particular en hemodiálisis; poseen una suave tendencia al estancamiento así como una buena aptitud a la separación de las disoluciones macromoleculares; pueden así ser utilizadas en las muy numerosas aplicaciones conocidas de la ultrafiltración. Poseen además una buena resistencia a la presión.

30. Entre las aplicaciones de las fibras huecas según el invento es preciso citar también la realización de los reacto



res enzimáticos; en la figura 1 se representa uno de dichos reactores provisto de las instalaciones anexas.

5. El reactor 1 comprende una pluralidad de fibras huecas 2 y un sistema de compartimientos que permiten realizar dos circulaciones de líquidos, una al interior de las fibras huecas, la otra al exterior. El líquido que circula al exterior de las fibras huecas recorre sucesivamente el compartimiento 3, la canalización 4, el vaso de expansión 5, la canalización 6 y la bomba 7; el líquido que circula en el interior de las 10. fibras huecas recorre sucesivamente el compartimiento 8, la canalización 9, el vaso de expansión 10, la canalización 11, la bomba 12, el compartimiento 13, las fibras 2.

15. En tal reactor se hace circular la enzima en solución o suspensión por un lado de las paredes huecas y un substrato (en solución o suspensión) por el otro lado de estas mismas paredes.

20. Para fines de claridad de la descripción se escogerá arbitrariamente, en lo sucesivo, hacer circular la enzima por el exterior de las fibras huecas y el substrato por el interior, entendiéndose que la inversa es perfectamente realizable.

25. Así pues, en el aparato de la figura 1, la enzima recorre el circuito 3, 4, 5, 6, 7, y el substrato recorre el circuito 8, 9, 10, 11, 12, 13 y el canal interior de las fibras.

30. Los pares enzimas/substrato susceptibles de ser puestos en acción en los reactores enzimáticos son tales que las fibras huecas son prácticamente impermeables respecto de la enzima y permeables respecto del substrato y de productos de reacción enzimática; de esta manera la separación de la enzi-



ma de con su medio reaccional (substrato + productos de reacción) es fácil y las pérdidas en enzimas son mínimas.

Las fibras huecas según el invento permiten en particular tratar la urea por la ureasa, de ahí su utilización en los riñones artificiales.

Los ejemplos siguientes facilitados a título no limitativo ilustran el invento mostrando cómo puede llevarse a la práctica. Todas las fibras huecas de estos ejemplos poseen un grado de rechazo de sal nulo.

Ejemplo 1

Se prepara un "colodión" por disolución en 76,5 g de dimetilformamida (DMF) de 23,5 g de un copolímero acrilonitrilo - metalilsulfonato sódico (9 % en peso de metalilsulfonato, o sea 3,2 % en número de motivos monómeros sulfónicos; viscosidad específica medida a 25 °C en solución a 2 g/l en la DMF : 0,90).

Este colodión se inyecta a razón de 4,5 cm³/mn por el orificio anular (en forma de corona) de una hilera (diámetro interior de la corona: 0,6 mm; diámetro exterior de la corona: 0,8 mm).

La hilera se dispone según un eje vertical y su extremo inferior (orificio) se sumerge en una solución acuosa a 200 g/l de cloruro sódico a 2 °C. En el centro del orificio anular de la hilera existe un segundo orificio de 0,3 mm de diámetro y por el cual se inyecta en el alma de la fibra hueca naciente una solución acuosa a 200 g/l de cloruro sódico y a 23 °C a razón de 1,7 cm³/mn.

La fibra hueca naciente recorre verticalmente el baño coagulante sobre una longitud de 1 m a una velocidad de 9 m/mn; a la salida de este baño coagulante la fibra hueca recorre



5. horizontalmente un baño de agua hirviendo de 30 cm de longitud a la entrada y a la salida de este baño es guiada por rodanas, siendo la velocidad de entrada de la fibra en este baño 9 m/mn y la velocidad de salida de 27 m/mn; a la salida se enrolla la fibra sobre un rodillo, se termina el tratamiento de la fibra por un lavado con agua pura por riego durante 1 mn sobre espiras enrolladas sobre el rodillo (el grado de estirado de las fibras ha sido de este modo de 3).

10. La fibra así obtenida posee un diámetro interior de 350 μ , un diámetro exterior de 520 μ , un índice de vacío de 61 %; la observación al microscopio electrónico (aumento: 20.000) de secciones de esta fibra, muestra que no existe poro de diámetro superior o igual a 100 Å.

15. A partir de la fibra así preparada, se realiza un aparato (o módulo) de ultrafiltración que posee 180 fibras de 80 cm de largo y de 64 cm cada una de longitud útil, dispuestas paralelamente (64 cm representan la longitud disponible para la ultrafiltración; el aparato posee pues una superficie media de cambio de 0,13 m²).

20. Se hace circular por el exterior de estas fibras y bajo una presión relativa de 2 bares una solución acuosa a 1 g/l de albúmina bovina de peso molecular 70.000.

25. Se obtiene un ultrafiltrado con un caudal de 121 l/j. m² y un grado de rechazo de 100 % (el grado de rechazo se define por la expresión:

$$100 \times \left(1 - \frac{\text{concentración en disolución del ultrafiltrado}}{\text{concentración en disolución del líquido a ultrafiltrar}}\right)$$

30. Otros rendimientos de estas fibras se relacionan en la tabla I, al mismo tiempo que los rendimientos de las fibras de los ejemplos 2 a 7.



Ejemplo 2

418706

Se reproduce el ejemplo 1 cambiando el grado de estirado en agua hirviendo: la fibra es estirada a 1,5 veces su longitud inicial.

5. La fibra hueca obtenida posee un diámetro interior de 370 μ y exterior de 660 μ . El índice de vacío es de 54 %. No hay poro de diámetro superior o igual a 100 Å.

Ejemplo 3

10. Se reproduce el ejemplo 1 cambiando el grado de estiramiento en agua hirviendo; la fibra es estirada a 5 veces su largo inicial.

La fibra hueca obtenida posee un diámetro interior de 255 μ y exterior de 385 μ . El índice de vacío es de 56 %. No existe poro de diámetro superior o igual a 100 Å.

15.

Ejemplo 4

Se reproduce el ejemplo 1 suprimiendo el tratamiento con agua hirviendo.

Ejemplo 5

20. Se reproduce el ejemplo 1 con las modificaciones siguientes:

- el fluido coagulante en el interior de la fibra hueca naciente es una solución acuosa a 50 g/l de NaCl (23°C),
- el baño coagulante externo es una mezcla agua/dimetilformamida en proporciones volúnicas 3/1 que contiene 50 g/l de NaCl (25°C).

25.

Las fibras obtenidas poseen un índice de vacío de 68%, un diámetro exterior de 415 μ e interior de 261 μ . No existen poros de diámetro superior o igual a 100 Å.

Ejemplo 6

30.

Se reproduce el ejemplo 5 utilizando un baño coagulante externo a 0°C. Las fibras poseen un índice de vacío de 57%,

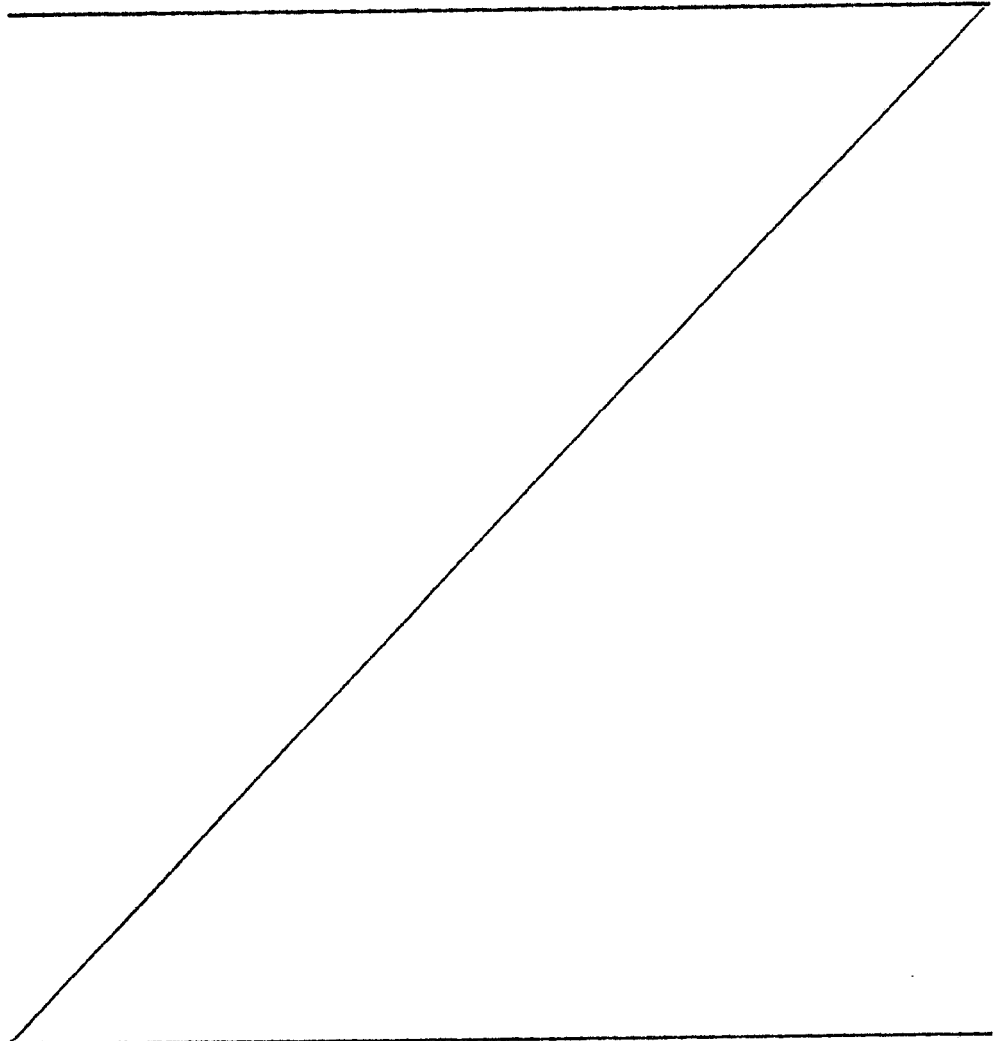


un diámetro exterior de 450 μ e interior de 280 μ . No existe poro de diámetro superior o igual a 100 Å.

Ejemplo 7

5. Se reproduce el ejemplo 6 reemplazando el agua del baño coagulante externo por un metanol y suprimiendo la sal (NaCl). Las fibras poseen un índice de vacío de 69 %, un diámetro exterior de 435 μ e interior de 275 μ . No existe poro de diámetro superior o igual a 100 Å.

10. En la tabla I se han indicado, para los diversos ejemplos, algunas características de las fibras preparadas en los ejemplos anteriores.





T A B L A I

Ejemplo	Ultrafiltración de agua para una presión relativa de 2 bares en el interior de las fibras. Rendimiento en l/d.m ² a 23°C.	Ultrafiltración de una solución a 1 g/l de disolución macromolecular a 23°C a una presión relativa de 2 bares en el exterior de las fibras.			Grado de rechazo en %
		Naturaleza de la disolución	Peso molecular de la disolución	Caudal del ultrafiltrado en l/d.m ²	
1	324	Albúmina bovina	70.000	121	100
1		dextrano	40.000	111	90
1		lisozima	15.000	85	100
2	283				
3	240				
4	95	albúmina bovina	70.000	47	100
5	513	dextrano	40.000	277	41
5		ovalbúmina	45.000	279	100
6	557	dextrano	40.000	204	57
7	727	dextrano	40.000	128	39
7		ovalbúmina	45.000	131	95



T A B L A I

Ejemplo	Ultrafiltración de agua para una presión relativa de 2 bares en el interior de las fibras. - Rendimiento en l/d.m ² a 23°C.	Ultrafiltración de una solución macromolecular a 23°C a un número de bares en el exterior de las fibras	
		Naturaleza de la disolución	Peso molecular de la disolución
1	324	Albúmina bovina	70.000
1		dextrano	40.000
1		lisozima	15.000
2	283		
3	240		
4	95	albúmina bovina	70.000
5	513	dextrano	40.000
5		ovalbúmina	45.000
6	557	dextrano	40.000
7	727	dextrano	40.000
7		ovalbúmina	45.000

418706

I

e una s olución a 1 g/l de disolución 23°C a una presión relativa de 2 ior de las fibras.		
molecu lar a disol ución	Caudal del ultra filtrado en l/d.m ²	Grado de re chazo en %
0.000	121	100
0.000	111	90
5.000	85	100
0.000	47	100
0.000	277	41
5.000	279	100
0.000	204	57
0.000	128	39
5.000	131	95



Ejemplo 8

Un colodión preparado como en el ejemplo 1 se inyecta a razón de $9,4 \text{ cm}^3/\text{mn}$ en el orificio anular de una hilera parecida a la del ejemplo 1.

5. La hilera se dispone según un eje vertical y su extremo inferior (orificio) se sumerge en una solución acuosa a 200 g/l de NaCl a 8°C .

10. En el centro del orificio anular de la hilera existe un segundo orificio de $0,3 \text{ mm}$ de diámetro y por el cual se inyecta en el alma de la fibra hueca naciente una solución acuosa a 200 g/l de NaCl y a 23°C a razón de $1,16 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

La fibra hueca naciente recorre el baño coagulante sobre una longitud de 1 m a una velocidad de 12 m/mn .

15. A la salida de este baño coagulante la fibra hueca recorre un baño de agua hirviendo de 30 cm de longitud, siendo la velocidad de entrada de la fibra en este baño de 12 m/mn y la velocidad de salida de 30 m/mn ; se termina el tratamiento de la fibra por un lavado con agua pura por riego durante 1 mn sobre espiras enrolladas sobre un rodillo.

20. La fibra así obtenida posee un diámetro interior de 350μ , un diámetro exterior de 500μ . El índice de vacío es de 60% . No existe poro de diámetro superior o igual a 100 \AA .

25. A partir de la fibra así preparada, se realiza un reactor enzimático que posee 300 fibras de 72 cm cada una, dispuestas paralelamente (72 cm representan el largo disponible para la ultrafiltración).

Este aparato se utiliza en una instalación tal como se describe en la figura 1.

30. En el interior de las fibras se hace circular 1 litro



de solución acuosa de urea a 5 g/l con un caudal de 10,5 l/h.

En el exterior de las fibras se hace circular 0,5 l de solución acuosa de ureasa a 10 g/l con un caudal de 7,5 l/h.

La temperatura del conjunto es de 30°C.

5. Para determinar la velocidad de transformación de la urea, se dosifica periódicamente el carbonato de amonio formado en la solución de urea (dosis por HCl N/10; indicador: naranja de metilo). A partir del resultado de esta dosificación se calcula la cantidad correspondiente de urea que ha sido transformada, sin hacer intervenir en este cálculo el carbonato de amonio presente en el circuito de la ureasa.

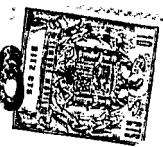
10. Al cabo de 15 mn, se transforma la urea a razón de 0,8 g/l.

15. Al cabo de 45 mn, se transforma la urea a razón de 1,85 g/l (a título comparativo, si se hubiera operado por simple mezcla la urea se había transformado respectivamente a razón de 1,5 y 3,5 g/l).

Por otra parte, no se observa ureasa en el circuito que pasa por el interior de las fibras.

20. NOTA

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº 72.32285 de 12 de septiembre de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención
- 30.



por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FIBRAS HUECAS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento de preparación de fibras huecas, caracterizado porque se inyecta en una hilera de orificio anular una solución (denominada colodión) de copolímero de acrilonitrilo y de comonomero sulfónico en un disolvente (o mezcla de disolventes) orgánico polar y que, inmediatamente a la salida de la hilera, se coagula el interior y el exterior de la fibra hueca naciente con ayuda de un fluido coagulante escogido en el grupo constituido por: a) las soluciones acuosas de sales minerales que tengan concentraciones inferiores a la saturación, habitualmente comprendidas entre 1 y 35 % (en peso), con preferencia comprendidas entre 5 y 20 %, pudiendo eventualmente comprender estas soluciones hasta 40 % de un disolvente orgánico polar miscible, b) un disolvente orgánico polar o mezcla de disolventes orgánicos polares, siendo este disolvente o mezcla de disolventes no disolvente respecto del copolímero de acrilonitrilo y miscible al disolvente del colodión, siendo realizada la coagulación en el interior de la fibra por inyección del fluido coagulante en el interior de dicha fibra naciente.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente del colodión se escoge en un grupo constituido por dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, hexa metilfosfotriamida y sobre todo dimetilformamida.

15. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la sal mineral es una sal de metal alcalino o alcalino-térreo soluble en particular una sal escogida en el grupo constituido por los cloruros, sulfatos, nitratos y percloratos de litio, sodio, potasio, magnesio, cal-

30.

ME



cio, en el límite de su solubilidad.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el fluido coagulante contiene un alcohol o un diol.

5. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las fibras huecas se someten además a un tratamiento térmico acuoso.

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el tratamiento térmico acuoso consiste en sumergir las fibras huecas en agua o una mezcla acuosa no disolvente a una temperatura comprendida entre 60 y 250°C, con preferencia entre 80 y 190°C.

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el tratamiento térmico acuoso se efectúa en continuo haciendo circular en continuo la fibra en un baño de agua caliente, siendo en este caso la presión la presión atmosférica y siendo la temperatura a lo sumo igual a 100°C y siendo la duración del tratamiento superior a los 5 segundos.

20. 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque el tratamiento térmico acuoso va acompañado de un estirado longitudinal de las fibras.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se estiran las fibras de 50 a 500 %, con preferencia de 100 a 250 %.

25. 10.- Procedimiento de preparación de fibras huecas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30.

Madrid, 12 SET. 1973

RHONE-POULENC S.A.

J. GARCIA RUIZ Y COMPA
p.p. Firmados L. Gascón Izquierdo

me