

28 JUN.



P.- 57.942

Dow Case 15,278/753-F

Div.

D02G

MEMORIA DESCRIPTIVA

421794

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

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

por: "UN APARATO PARA LA FABRICACION DE HACES, ENROLLADOS
EN FORMA DE ROSCA, DE FIBRAS CONTINUAMENTE HUECAS"
(Clase Internacional D02g)

21.6.74

- 1 -

28 JUN 1974



5 Esta invención se refiere a un aparato para fabri-
car haces o paquetes tubulares de fibras huecas, que
se emplean con gran utilidad como membranas permoselecti-
vas 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 termo-
plásticas con fines de intercambio de calor. Es de inte-
rés especial preparar haces tubulares compuestos de
10 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 rízon artificial.

15 Los métodos conocidos para preparar haces tubulares
de fibras huecas son lentos, dificultosos, y se trata de
procedimientos de fabricación esencialmente a mano. Ade-
más 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
20 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
25 obstruye.

28 JUN 1974



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 la técnica anterior, y que sea capaz de tratar y transformar 5 fibras huecas de diámetro muy pequeño en un haz tubular.

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 10 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.

25 Pueden obtenerse resultados particularmente buenos

28 JUN 1974



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 fibra 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.

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 permoselectiva 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.

El procedimiento se describe convenientemente haciendo referencia a la Figura 1. Se prepara una cinta de fibras

28 JUN. 1974



por medio de un armazón o bastidor 10 giratorio, monta-
do de modo que gira alrededor de un soporte guía 11 es-
tacionario (los medios de giro no se muestran). Sobre di-
cho soporte guía hay montados dos carretes 12 de monofila-
5 mento, 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 bo-
binador o enrollador 14 gira (no se muestran los medios
de giro) en la dirección de la flecha A, los monofilamen-
10 tos 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 mon-
tados con un sistema de freno ajustable (que no se muestra),
de modo que se mantiene un grado controlable de tensión
15 para mantener suficientemente tensos los monofilamentos
guía a medida que son desenrollados de los carretes.

El armazón giratorio 10 consta de una serie de bobinas
15 de fibras huecas 17, aisladas o en haces, a través
de guías 18 de las fibras, montadas en el anillo 19, para
20 su unión y enrollado en las guías móviles de los monofi-
lamentos. El anillo 19 está unido rígidamente con la pla-
ca de apoyo 16 por medio de abrazaderas 20, o medios equi-
valentes. En funcionamiento, el bastidor 10 gira (no
se muestran los medios de giro) alrededor del soporte guía
25 estacionario 11 en la dirección de la flecha C, con lo que



28 JUN. 1974

las fibras huecas son bobinadas 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 cintado, y es enrollada en el 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 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 otra haz tubular. 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.

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

28 JUN.



tiene extremos de fibras abiertos que terminan 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 policarboxamida, otros materiales para miembros guía comprenden el alambre, monofilamentos retorcidos, trenzados o en cinta de poliéster, policarboxamida, algodón y cáñamo.

Las fibras huecas útiles para procedimientos de separación por permeación o permeabilidad son muy conocidas 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.

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 un diámetro exterior tan pequeño como de 10 micras. Frecuentemente, 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 aproxi-

28 JUN. 1974



madamente 1 micra y hasta 50 micras. Las fibras huecas de ánima fina de estas dimensiones dan la mayor cantidad de área superficial por unidad de volumen, y por esta razón se prefieren frecuentemente.

5 La cinta de fibras huecas pueden ser simplemente 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 colector de
10 entrada o salida de flúido al haz de fibras. Este colector de flúido proporciona ventajosamente una uniformidad mejorada de flujo de flúido a través del haz de fibras, lo que es muy importante, por ejemplo, en la desalinización,
15 en la que la salmuera fluye usualmente a través del haz de fibras, y el material que ha sido permeado 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.
20

 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
25 acanaladuras en su superficie exterior para una mejor dis-

28 JUN 1974



tribución del flujo de flúido.

En la Fig. 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, cerrados 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 sólo lámina tubular, aplicando la resina a una sección transversal adyacente a uno de los extremos del haz de fibras. Según

28 JUN 1974



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 separadoras, cada uno de ellos con una sólo lámina tubular. Como se ha mostrado anteriormente, puede formarse 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.

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.

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 usar-



28 JUN. 1974

5 se 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.

10 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 haya sido curada en una estructura integral.

15 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.

20 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

25

28 JUN 1974

de silicona se prefieren para fabricar aparatos médicos, como por ejemplo un rízon artificial. Frecuentemente, el material solidificable tiene que ser catalizado para solidificar adecuadamente, en cuyo caso la invención com-
5 prenda 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.

10 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.

15 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 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 la fibra del haz de fibras tienen una disposición entrecruzada.

25 El dispositivo de enrollamiento o bobinado puede mo-

28 JUN 1964



verse 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.

5
10
15
20
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. 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 la fibra se aplanan. Al enfriarse, los pliegues conservan su configuración aplanada, y es menos apto para resbalar.

25
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

28 JUN. 1974



la fibra para extraer un plastificante y/o algún otro
aditivo. Algunas fibras huecas de triacetato de celu-
losa alcanzan una permeabilidad óptima si se lavan o
lixivian en agua caliente (50-80°C). En otros casos
5 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
10 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 interfe-
rir con la unión o capacidad de curado del material soli-
15 dificable, en cuyo caso ha de emplearse algún medio pa-
ra 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 ventajo-
20 so 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.

25 Como miembros móviles de soporte se emplearon mono-

28 JUN 1974



filamentos de policarboxamida, de ensayo de 1,8 kg (ca-
paz 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 velo-
5 cidad de avance del monofilamento fué inicialmente de
aproximadamente 20 cm. por minuto, y fué aumentada gra-
dualmente durante el bobinado, hasta 45,8 cm. por minu-
to al final del tratamiento.

Se emplearon fibras huecas de acetato de celulosa
10 plastificado con sulfolano. Las fibras tenían un diáme-
tro exterior medio de 46 micras, y un diámetro interior
medio de 30 micras. Se incorporó en un haz un total de
180g de fibra, así como en la subsiguiente cuba de ensa-
yo. La operación de bobinado de la fibra requirió el em-
15 pleo de seis bobinas de fibras, que giraban a una velo-
cidad 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"
20 Como cada hebra contenía dieciseis fibras, ésto significa
que la velocidad total de suministro y colocación de fi-
bras 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
25 la distancia de un soporte a otro.



28 JUN. 1974

5 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 dá 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.

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

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

25 [Ⓢ] Poliéter de bisfenol A, que tiene un peso equi-

28 JUN 1974

valente epoxídico de 172-178.

~~HEHE~~ Poliéter de bisfenol A, que tiene un peso equivalente epoxídico de 186-192.

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

5 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 N^o 18, de 5,1 cm. de longitud. Se emplean dos de estas
10 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 calentándola a 60°C durante 5 horas en una estufa. La temperatura de curado varía según la composición de la
15 fibra hueca, y no ha de exceder de una temperatura que haga degradarse o alterar de modo importante la permeabilidad de la fibra.

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
20 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,
25 permitiendo así que el flujo de fluido a través

28 JUN. 1974



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.

5 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 sulfonano. Esta maceración en agua puede no ser necesaria si se emplean materiales poliméricos distintos del
10 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
15 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.

 Esta solicitud que corresponde a la presentada en
20 los Estados Unidos de América el 25 de Febrero de 1971, bajo el Núm. 118.598, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

28 JUN 1974

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son
5 los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un aparato para la fabricación de haces, enrollados en forma de rosca, de fibras continuamente huecas, que comprende medios para suministrar un par de miembros de soporte separados y sustancialmente pa-
10 ralelos, medios para bobinar o enrollar al menos una fibra hueca alrededor de los miembros de soporte para formar una cinta móvil, medios para bobinar la cinta para formar un haz en forma de rosca y medios para depositar una resina solidificable en al menos una ban-
15 da en una sección transversal del haz.

2ª.- Un aparato para la fabricación de haces, enrollados en forma de rosca, de fibras continuamente huecas.

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



21.6.74

28 JUN. 1974



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

Madrid, 28 JUN. 1974

P.A.

Oscar de Elzaburu
Par. Elzaburu



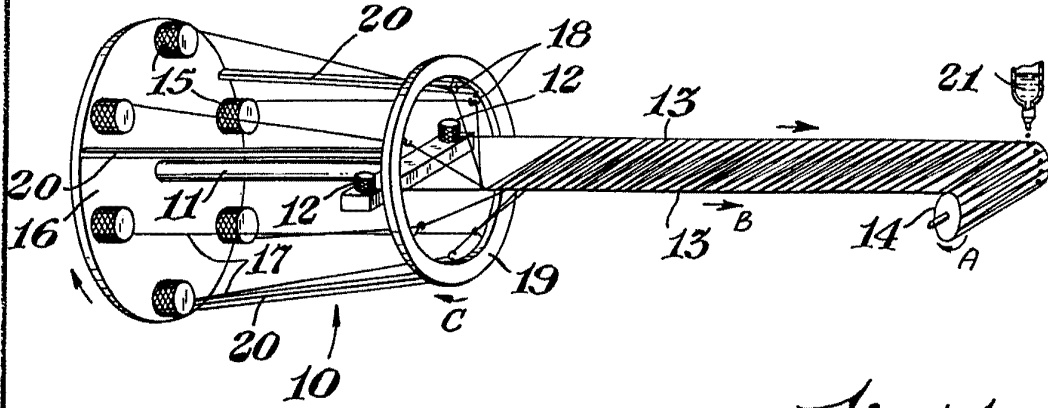


Fig. 1

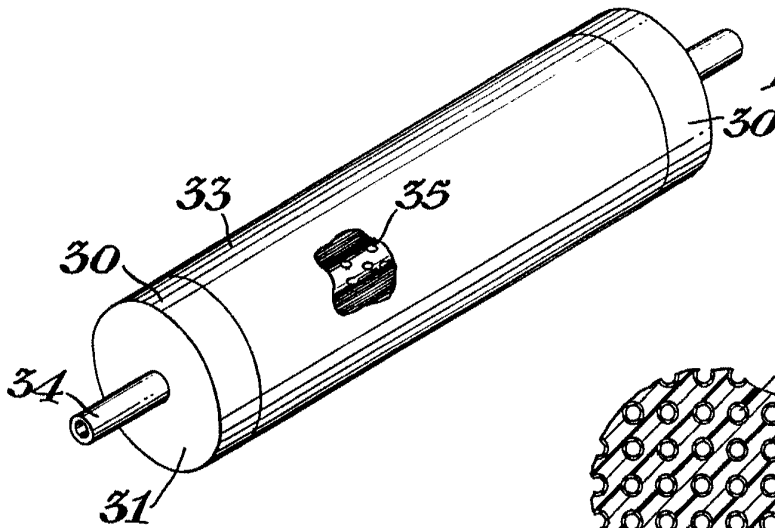


Fig. 2

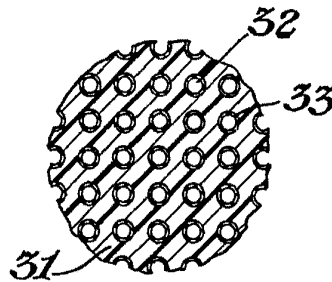


Fig. 3

Oscar de Elzaburu
Pat. Agent.