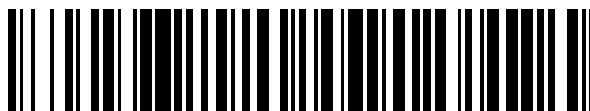


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 191**

51 Int. Cl.:

D01D 4/02 (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01)
D01F 6/66 (2006.01)
D01F 6/76 (2006.01)
B01D 7/00 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)
B01D 71/78 (2006.01)
D01D 5/24 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2010 E 10768955 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2494101**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de fibras huecas hiperramificadas**

30 Prioridad:

29.10.2009 EP 09174444

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

08.05.2014

73 Titular/es:

BASF SE (50.0%)
67056 Ludwigshafen, DE y
NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE (50.0%)

72 Inventor/es:

WEBER, MARTIN;
WARZELHAN, VOLKER;
CHUNG, TAI-SHUNG y
WIDJOJO, NATALIA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 459 191 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

Procedimiento para la preparación de fibras huecas hiperramificadas

La presente invención versa acerca de un procedimiento para la preparación de filamentos huecos y fibras huecas hiperramificadas y, en particular, acerca de un procedimiento para la preparación de filamentos huecos de polietersulfona hiperramificada (HPES) y fibras huecas fabricadas de los mismos.

A menudo, las fibras están compuestas de uno o varios filamentos. El material primario que se obtiene, por ejemplo, después de un procedimiento de hilado, se denomina filamento. Los filamentos pueden convertirse en filamentos más definidos, por ejemplo fibras. Las fibras pueden consistir en uno o más filamentos definidos. Un filamento o fibra hueco es un filamento o fibra cilíndrico que presenta uno o más huecos en su sección transversal. Desde hace décadas es bien reconocida la importancia de la preparación de filamentos o fibras huecos y de la hilatura de fibras huecas, por ejemplo para aplicaciones de membranas grandes. Las membranas de fibras huecas son de particular interés, dado que encuentran aplicación en la industria textil, en química o medicina (diálisis). Hasta la fecha, el hilado tanto en fundido como en solución es la técnica implementada de forma más generalizada en la fabricación de filamentos o fibras huecos.

Debido a la complejidad de los procedimientos de hilatura, la comprensión de la reología de materiales y su comportamiento de flujo a través del orificio de una hilera son cruciales para obtener filamentos o fibras huecos deseables con una tasa de producción razonable. Desde un punto de vista económico, la tasa de producción de fibras es uno de los parámetros fundamentales para determinar la capacidad de producción y la rentabilidad máximas, por ejemplo en la industria de las membranas. Sin embargo, las limitaciones causadas por las inestabilidades en el flujo del polímero conducen a problemas técnicos dentro de la propia línea de producción o a fabricar productos finales poco deseables que aumentan los costes de producción.

Algunos problemas circunscritos a la inestabilidad de la hilatura de filamentos o fibras huecos incluyen resonancia de extrusión, estricción, ruptura capilar, sección transversal irregular y fractura de la masa fundida o distorsión del extrudido. La mayoría de los fenómenos mencionados lleva a la rotura del filamento o fibra durante el procedimiento de hilatura o genera un diámetro no uniforme de la sección transversal a lo largo de las fibras hiladas. La inestabilidad de la hilatura que se presenta de forma característica con fractura de la masa fundida o distorsión del extrudido normalmente tiene lugar con forma de flujo polimérico distorsionado, tosco u ondulado.

Los avances en la tecnología de la hilatura y el conocimiento de materiales poliméricos particulares son las claves importantes para superar los problemas de inestabilidad. Las hileras habitualmente usadas para la hilatura de filamentos o fibras huecos presentan una proporción entre la longitud (L) de hilera y el canal de hilera ΔD (que es ΔD), lo que se denomina $L/\Delta D$, de aproximadamente 10.

El canal de hilera está dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta D = \Delta D = 0,5 \times (DE - DI)$$

en la que DE es el diámetro exterior y DI es el diámetro interior.

El documento DE-A 195 11 150 da a conocer un aparato para la hilatura de fibras huecas de múltiples filamentos, como, por ejemplo, la celulosa regenerada. Se combinan dos fluidos de la corriente de hilatura en una corriente que ha de ser traccionada a través de un baño de precipitación y de baños subsiguientes, seguidos por secado y bobinado. Los chorros para formar las fibras huecas tienen un producto de relleno del canal para llenar el interior de las fibras huecas tras emerger de un capilar. Los capilares están en zonas huecas de los chorros con un centrado y/o una montura. Las zonas huecas forman una serie de zonas de retroceso, enlazadas con secciones de flujo con una sección transversal estrecha. En la zona final de retroceso hay una sección final cónica, con un tránsito en un intersticio anular paralelo.

El documento EP-A 0 341 978 da a conocer una fibra hueca con varios miembros salientes de su superficie exterior en un arco vuelto sobre sí mismo. La fibra hueca se forma en una hilera que tiene un orificio segmentado en el que cada segmento comprende una primera porción en forma de arco curvado en torno al centro del orificio, extendiéndose una segunda porción desde la primera y conectada a una tercera porción que tiene la forma de una curva inversa con respecto a la primera. Además, se menciona el uso de estas fibras huecas para aplicaciones medicinales o textiles.

En general, el comportamiento del flujo del extrudido depende en gran medida de las características del material polimérico. En particular, el comportamiento de extrusión de polímeros lineales y ramificados con funciones de viscosidad casi idénticas presenta distinciones cualitativas de flujo fundamentales. Generalmente, los polímeros con funciones de viscosidad casi idénticas demuestran distinciones de flujo fundamentales. Los polímeros tienden a relajarse por el movimiento a lo largo de su cadena principal. Sin embargo, en los polímeros ramificados, este movimiento es estorbado por los puntos de ramificación, por lo que el tiempo de relajación aumenta muchísimo. Las consecuencias son una inestabilidad de flujo causada por la "dilatación de la hilera" y la distorsión del extrudido. Es

posible que la magnificación del tiempo de relajación de la cadena polimérica pueda amplificar la inestabilidad de flujo y que también pueda ser un aportador fundamental al efecto de dilatación de la hilera.

El documento WO-A 2009/030620 da a conocer mezclas de polímeros a base de éteres poliarílicos. Además, ese documento versa acerca de membranas poliméricas que contienen una mezcla de éteres poliarílicos y acerca de un procedimiento para producirlas y acerca del uso de las membranas poliméricas que contienen el material de éteres poliarílicos dado a conocer para la preparación de filtros de diálisis.

En años recientes vienen cobrando popularidad los polímeros con estructuras muy ramificadas debido a su gran número de grupos funcionales y su elevada reactividad superficial en comparación con sus análogos lineales. Entre las diversas clases de polímeros ramificados, son materiales considerablemente nuevos los materiales hiperramificados, una extensión de la invención de dendrímeros que tienen muchas cadenas cortas ligadas entre sí y forman un polímero grande cuya longitud media de rama es mucho menor que el grado total de polimerización. Sin embargo, se conoce poco sobre sus propiedades reológicas. Aunque se ha logrado mucho progreso en la comprensión estructural y en la síntesis de los materiales hiperramificados, sigue estando en la etapa de su infancia gran parte de la comprensión fundamental, especialmente la aplicación industrial de esos polímeros hiperramificados, especialmente de las fibras huecas hiperramificadas.

Yang et. al. (Polymer, Vol. 50, número 2, 16 de enero de 2009, páginas 524-533) investigaron la estructura macromolecular y el comportamiento reológico de materiales de polietersulfona (PES), tanto lineal como hiperramificada. Se describe que el material de PES hiperramificada tiene un mayor peso molecular y una distribución del peso molecular más amplia que su análoga lineal. Los estudios reológicos revelan que las soluciones poliméricas hechas a partir del sistema ternario de HPES/polivinilpirrolidona (PVP)/N-metil-2-pirrolidona (NMP) tienen un tiempo de relajación más prolongado que sus homólogas lineales. Las características menores de relajación del dopante de HPES no solo dan como resultado una dilatación más pronunciada de la hilera durante la hilatura de las fibras huecas, sino que también producen membranas de fibras huecas con tamaños de poro menores, distribución más estrecha de los tamaños de poro y un menor corte de peso molecular (MWCO). Además, las caracterizaciones de la viscosidad de alargamiento indican que la polietersulfona hiperramificada (HPES) posee un mayor efecto de endurecimiento por deformación que la polietersulfona lineal (LPES). En consecuencia, las películas fabricadas de aquella tienden a romperse con mayor facilidad y más rápidamente bajo deformaciones de extensión elevada que las fabricadas de esta.

Dos de los problemas subyacentes fundamentales en la preparación de filamentos o fibras huecos hiperramificados son la dilatación de la hilera y la inestabilidad de flujo durante el procedimiento de hilatura, que imposibilitan la preparación eficiente de filamentos y fibras huecos hiperramificados bajo parámetros conocidos. Para solucionar este problema se han desarrollado parámetros nuevos.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de filamentos huecos a base de polímeros hiperramificados, en particular, un procedimiento mejorado que supere las desventajas de la técnica anterior descrita en lo que antecede. Una ventaja de la presente invención es que el procedimiento minimiza efectivamente la dilatación de la hilera, la inestabilidad del flujo y la distorsión de extrudido en el polímero hiperramificado (P) durante la hilatura de los filamentos o fibras huecos.

La presente invención está dirigida a un procedimiento para la preparación de un filamento hueco (F) a base de uno o varios polímeros hiperramificados fundidos o disueltos (P) y, potencialmente, uno o varios polímeros adicionales (FP), caracterizado porque el polímero fundido o disuelto (P) o la mezcla del polímero hiperramificado (P) con el polímero adicional (FP) atraviesa una o varias hileras (S) que tienen una longitud (L) de hilera y un canal de hilera (ΔD), en el que la hilera (S) tiene una geometría (G) que se selecciona del grupo que consiste en:

- una geometría con forma de doble cono con un canal agrandado con un ángulo (α^{II}) de 60° (GII) que tiene una longitud (L^{II}) de hilera entre 0,2 y 4,5 mm y una proporción $L^{\text{II}}/\Delta D^{\text{II}}$ entre 1,2 y 3,0;
- una geometría con forma de cono con una salida cónica con un ángulo (α^{III}) de 60° (GIII) que tiene una longitud (L^{III}) de hilera entre 0,2 y 4,5 mm y una proporción $L^{\text{III}}/\Delta D^{\text{III}}$ entre 1,1 y 2; o
- una geometría con forma redonda con un canal de salida redondo con un ángulo (α^{IV}) de 30° (GIV) que tiene una longitud (L^{IV}) de hilera entre 0,2 y 4,5 mm y una proporción $L^{\text{IV}}/\Delta D^{\text{IV}}$ entre 1,1 y 2.

También es posible usar una solución de uno o varios polímeros hiperramificados (P) en combinación con uno o varios polímeros adicionales (FP), por ejemplo polivinilpirrolidona (PVP), poliamida (PA), polietilenglicol (PEG), polietilenimina (PEI).

En una realización preferente de la invención, el polímero adicional (FP) es amorfo y/o es un polímero de alta polimería con un peso molecular superior a 10.000 g/mol.

En otra realización preferente de la invención, solo se usa un único polímero hiperramificado (P) en una solución sin ningún polímero adicional (FP) para la preparación de filamentos huecos (F).

En otra realización preferente de la invención, se usan uno o varios polímeros hiperramificados (P) en combinación con al menos un polímero adicional (FP) para la preparación de filamentos huecos (F).

Las hileras (S) usadas según la invención pueden tener geometrías (G) y tamaños diferentes. Las hileras (S) pueden fabricarse de metal, vidrio, plástico u otros materiales. La persona experta en la técnica conoce materiales útiles para las hileras.

En una realización preferente de la invención, el polímero hiperramificado (P) se selecciona del grupo que consiste en polietersulfona, poliéster, poliamida, poliolefina, poliuretano, poliimida y poliimida-amida, polieterimida, polisulfona y poliacrilonitrilo. En principio, también pueden usarse otros polímeros hiperramificados para la preparación de filamentos huecos. En una realización preferente de la invención, el polímero hiperramificado (P) es una polietersulfona hiperramificada.

Preferentemente, el grado de hiperramificación en el polímero hiperramificado (P) está entre el 0,2 y el 8%. En particular, el grado de hiperramificación está entre el 0,4 y el 6%; a menudo, está entre el 0,5 y el 4%. En términos de la presente invención, el grado de hiperramificación en el polímero hiperramificado es el porcentaje (% molar) de las unidades hiperramificadas en relación con la cantidad total (% molar) del o de los polímeros, excluyendo los disolventes poliméricos.

Preferentemente, el procedimiento para la preparación de un filamento hueco según la invención abarca la etapa en la que el polímero hiperramificado (P) se disuelve en un disolvente prático, en particular con una concentración del polímero en la solución entre el 10 y el 40% en peso y luego se lo hace atravesar una o varias hileras (S).

Los disolventes en los que puede disolverse el polímero hiperramificado (P) se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en dimetilacetamida (DMAC), dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NPM) y dimetilsulfóxido (DMSO).

Además, la solución puede comprender polivinilpirrolidona (PVP) o uno o varios polímeros hidrófilos adicionales, preferentemente con pesos moleculares en el intervalo de 600 a 1 millón de Da. Preferentemente, los pesos porcentuales de estos polímeros en la solución están entre el 1 y el 20% en peso.

Según la invención, la hilera usada para la preparación de un filamento o fibra hueco puede tener una geometría (G) que se selecciona del grupo que consiste en:

- b) una geometría con forma de doble cono con un canal agrandado con un ángulo (α^{II}) de 60° (GII),
- c) una geometría con forma de cono con una salida cónica con un ángulo (α^{III}) de 60° (GIII),
- d) una geometría con forma redonda con un canal de salida redonda con un ángulo (α^{IV}) de 30° (GIV).

La invención se describe adicionalmente con referencia a los dibujos.

La Fig. 1 muestra una hilera (S) con una geometría de canal recto (geometría GI) con la longitud (L^{I}) de hilera, el diámetro exterior (DE^{I}), que es el diámetro exterior general de toda la salida de la hilera, y el diámetro interior (DI^{I}).

La Fig. 2 muestra una hilera (S) con una geometría de doble cono con un canal agrandado (geometría GII) con la longitud (L^{II}) de hilera, el diámetro exterior (DE^{II}), el diámetro interior (DI^{II}) y con el ángulo (α^{II}).

La Fig. 3 muestra una hilera (S) con una geometría con forma de cono con una salida cónica (geometría GIII) con la longitud (L^{III}) de hilera, el diámetro exterior (DE^{III}), el diámetro interior (DI^{III}) y con el ángulo (α^{III}).

La Fig. 4 muestra una hilera (S) con una geometría con forma redonda con un canal de salida redonda (geometría GIV) con la longitud (L^{IV}) de hilera, el diámetro exterior (DE^{IV}), el diámetro interior (DI^{IV}) y con el ángulo (α^{IV}).

La Fig. 5 muestra una hilera común (geometría G0) con la longitud (L^0) de hilera, el diámetro exterior (DE^0) y el diámetro interior (DI^0).

La Fig. 6 muestra un aparato (W) de hilatura húmeda con chorro seco con el polímero hiperramificado disuelto (P) dentro de un tanque (V), las hileras (S) a través de las que se hace pasar al polímero hiperramificado disuelto (P), el espacio de aire (A), el baño de precipitación (B), el filamento hueco primario (F1) y el filamento hueco obtenido (F).

El uso de diversos tipos de aparatos (W) de hilatura húmeda con chorro seco resulta conocido para la persona experta en la técnica. Pueden usarse otros aparatos de hilatura con la hilera (S) con las geometrías (GI), (GII), (GIII) y/o (GIV).

Una hilera (S) con geometría (GI) puede tener, por ejemplo, una longitud (L^{I}) de hilera entre 0,2 y 4,5 mm y una proporción $L^{\text{I}}/\Delta D^{\text{I}}$ entre 0,8 y 2,0.

La hilera (S) con geometría (GII) tiene una longitud (L^{II}) de hilera entre 0,2 y 4,5 mm y una proporción $L^{\text{II}}/\Delta D^{\text{II}}$ entre 1,2 y 3,0.

La hilera (S) con geometría (GIII) tiene una longitud (L^{III}) de hilera entre 0,2 y 4,5 mm y una proporción $L^{III}/\Delta D^{III}$ entre 1,1 y 2.

La hilera (S) con geometría (GIV) tiene una longitud (L^{IV}) de hilera entre 0,2 y 4,5 mm y una proporción $L^{IV}/\Delta D^{IV}$ entre 1,1 y 2.

5 En una realización preferente del procedimiento para la preparación de un filamento hueco se incluyen las siguientes etapas:

- a) disolver un polímero hiperramificado (P) en un disolvente polar con o sin la adición de polivinilpirrolidona (PVP),
- 10 b) transferir el polímero hiperramificado disuelto (P) al tanque (V) de un aparato (W) de hilatura húmeda con chorro seco,
- c) hacer pasar al polímero hiperramificado disuelto (P) a través de una o varias hileras (S) de geometría (GI), (GII), (GIII) o (GIV),
- d) hacer avanzar al polímero hiperramificado extrudido (P) a través de un espacio de aire (A) de entre 0,1 y 25 cm,
- 15 e) hacer avanzar al polímero hiperramificado extrudido (P) a un baño de precipitación (B) y convertir el polímero hiperramificado disuelto extrudido (P) en un filamento hueco primario (F1),
- f) desviar el filamento hueco primario (F1) en el baño de precipitación (B),
- g) desviar el filamento hueco (F) al exterior del baño de precipitación (B),
- h) secar el filamento hueco (F).

20 El no disolvente usado para el baño de precipitación (B) puede ser un alcohol lineal o ramificado (por ejemplo, un alcohol de C_2 a C_{10}) u otro no disolvente prótico. En una realización preferente, el no disolvente tomado para el baño de precipitación (B) es isopropanol (IPA). Los no disolventes pueden ser una mezcla de dos o más no disolventes próticos.

El espacio de aire (A) se define como la distancia entre la salida de la hilera y el baño de precipitación (B).

25 La viscosidad del polímero hiperramificado fundido o disuelto (P) durante el procedimiento está a menudo entre 15 y 30 Pa·s. Dependiendo de los polímeros usados para la preparación de filamentos huecos, la viscosidad también puede estar por debajo de 15 Pa·s o por encima de 30 Pa·s.

Preferentemente, en la etapa c) del proceso descrito en lo que antecede se usa una composición fluida de perforación. En términos de la presente invención, la composición fluida de perforación se define como una
30 composición de fluido tomada para el hueco producido en el filamento hueco durante el procedimiento de hilatura. En particular, el fluido de perforación atraviesa el hueco interior (diámetro interior DI) de la hilera (S), preferentemente con un caudal de fluido de perforación en el intervalo de 1 a 2 ml/min. En la técnica se conocen varios tipos de fluidos de perforación. Las composiciones fluidas de perforación en el procedimiento pueden comprender, por ejemplo, del 0 al 90% en peso del disolvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) en agua o agua pura.
35 Preferentemente, el fluido de perforación usado en el procedimiento descrito en lo que antecede consiste en un 10 a un 90% en peso de NMP y de un 10 a un 90% de agua.

Las composiciones preferidas de fluidos de perforación son composiciones fluidas de perforación ricas en no disolventes. Preferentemente, pueden contener del 100% en peso al 20% en peso de agua, por ejemplo con el uso de hileras (S) con geometrías (GIII) o (GIV). También son posibles otras mezclas de fluidos de perforación.

40 Las etapas a) a c) del procedimiento pueden llevarse a cabo a diversas temperaturas de hilado. La temperatura de hila en el procedimiento para la preparación de un filamento hueco (y en particular la etapa c)) está, preferentemente, entre 25°C y 150°C. El intervalo preferente de temperaturas está entre 50° y 100°C.

El filamento hueco primario (F1) y el filamento hueco (F) de las etapas e) a g) del procedimiento pueden ser bobinados con una velocidad de bobinado que está definida como la velocidad que debe adoptarse para bobinar el
45 filamento hueco primario preparado (F1) después de que se hace pasar al polímero hiperramificado (P) a presión por la hilera (S), se lo hace atravesar un espacio de aire (A) y se lo hace avanzar a un baño de precipitación (B). La velocidad de bobinado en el procedimiento para la preparación de un filamento hueco (F) puede variar, por ejemplo, de 1 a 80 m/min. La velocidad de bobinado preferente está entre 5 y 40 m/min, siendo más preferente 6 a 10 m/min. A menudo, se usa una velocidad de bobinado superior a 8 m/min.

50 Los filamentos huecos (F) preparados según el procedimiento descrito en la presente invención pueden usarse, por ejemplo, para la preparación de diversos productos poliméricos. Los filamentos huecos (F) preparados según un procedimiento según se describe pueden ser usados para la preparación de fibras y/o membranas.

Los filamentos huecos (F) pueden prepararse por medio de un procedimiento según la presente invención. Los filamentos huecos (F) o las fibras huecas pueden usarse para la preparación de membranas que pueden ser
55 aplicadas, por ejemplo, en medicina, por ejemplo como riñones artificiales de tipo membrana y separadores de

plasma, como separadores de gases para la micro, ultra o nanofiltración en la industrial textil. Además, es posible una aplicación en el tratamiento de agua residual, en la purificación de agua potable o en la ingeniería bioquímica.

La invención es ilustrada mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

5 Ejemplo 1:

Este ejemplo describe la utilización de diversos diseños de hilera para minimizar la dilatación de la hilera y la distorsión del extrudido en la hilatura de fibras huecas de polietersulfona hiperramificada (HPES).

Un producto (Ultrason® E6020P de BASF SE) de polietersulfona lineal (LPES), tomado para los experimentos, estaba compuesto de un 100% molar de unidades lineales.

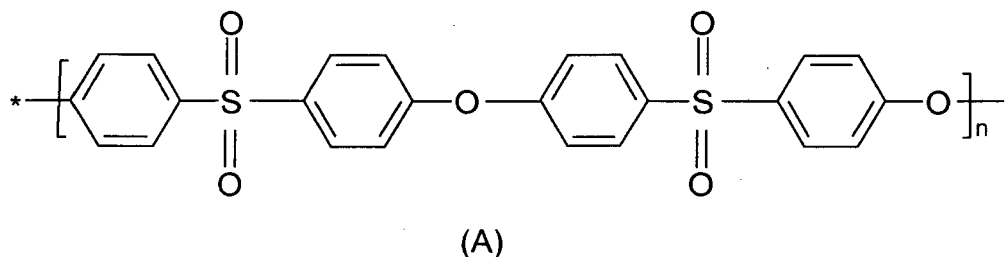
- 10 BASF SE, Alemania, suministró una polietersulfona hiperramificada (HPES), tomada para los experimentos, compuesta de un 2% molar de unidades ramificadas (grado de hiperramificación del 2%) y un 98% molar de unidades lineales. En los siguientes ejemplos, se usaron por separado, se compararon y se describieron tanto LPES como HPES. En el esquema siguiente se muestran sus estructuras químicas.

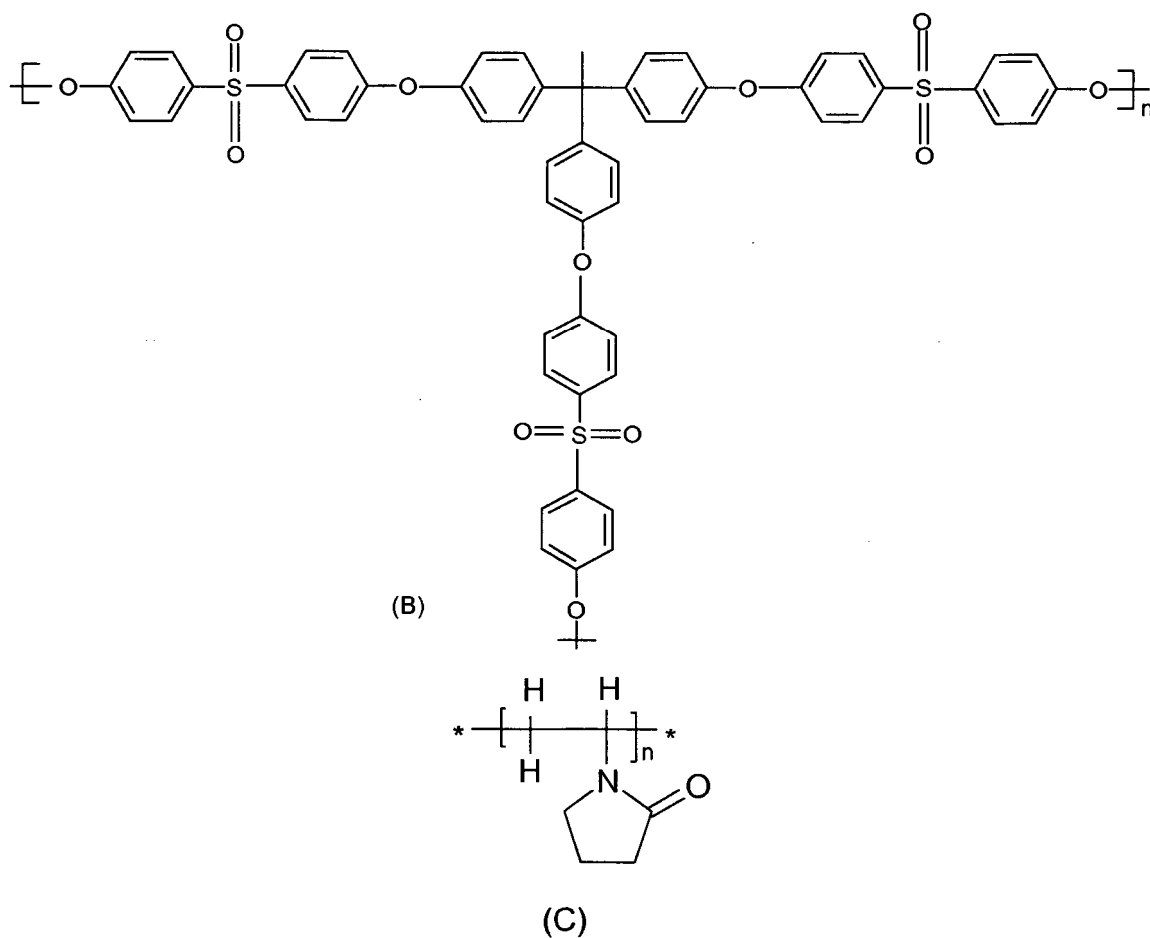
- 15 Se usaron N-metil-2-pirrolidona (NMP) (de Merck, Singapur), isopropanol (IPA) (Merck, Singapur) y polivinilpirrolidona (PVP) (Merck, Singapur) con un M_w medio de 369.000 Da como disolvente, coagulante y aditivo, respectivamente, para la hilatura de fibras huecas. Para la preparación de la solución dopante se secaron polvos de polietersulfona lineal (LPES), polietersulfona hiperramificada (HPES) y polivinilpirrolidona (PVP) a aproximadamente 120°C en un horno de vacío durante la noche para eliminar la humedad.

- 20 A continuación, se disolvió lentamente cierta cantidad de LPES o HPES secada en una NMP helada según el peso porcentual deseado. Se añadió PVP a la solución polimérica dopante para hacer constante su composición final al 16/10/74% en peso de polietersulfona (PES)/PVP/NMP.

Las soluciones poliméricas fueron agitadas continuamente al menos 1 día antes de la hilatura de fibras huecas para eliminar las burbujas.

- 25 Posteriormente, se llevó a cabo un procedimiento de hilatura húmeda con chorro seco con condiciones detalladas de hilatura según se enumera en la Tabla 1.





Las estructuras químicas de:

- (A) polietersulfona lineal (LPES),
- (B) polietersulfona hiperramificada (HPES),
- (C) polivinilpirrolidona (PVP),

5 en las que n es un número > 1 .

La Fig. 6 muestra un aparato típico de hilatura húmeda con chorro seco. La solución dopante y el fluido de perforación fueron extrudidos a un caudal especificado a través de una hilera usando dos bombas de jeringa ISCO. Se sacaron instantáneas de las fibras nacientes que salían de la hilera con una cámara digital Canon EOS 350D equipada con una microlente (MP-E 65 mm/f/2,8 1-5×) y las fotos fueron evaluadas para comparar los resultados.

10

Tabla 1: Parámetros de hilatura de membranas de fibras de HPES y LPES

Parámetro de hilatura	Condición
Composición del dopante (% en peso)	16/10/74 (polímero/PVP/NMP)*
Caudal del dopante (ml/min)	2
Composición fluida de perforación (% en peso)	55/45 (NMP/agua)
Caudal del fluido de perforación (ml/min)	1,5
Longitud del espacio de aire (cm)	20
Coagulante externo (% en peso)	IPA puro
Temperatura de hilatura (°C)	25
Humedad (%)	60
Velocidad de bobinado (m/min)	5,8 (caída libre)
Hilera (geometría)	G1, GII, GIII, GIV, G0

Parámetro de hilatura	Condición
* los polímeros son HPES y LPES	

En las Figuras 1 a 5 se muestran las hileras usadas de geometría GI, GII, GIII, GIV y G0. Las hileras usadas tienen las dimensiones siguientes (véase la Tabla 2):

Tabla 2: Dimensiones de las hileras usadas

Hilera (geometría)	Longitud (L) [mm]	Diámetro exterior (DE) [mm]	Diámetro interior (DI) [mm]
GI	0,6	0,8	0,5
II	1,2	0,8	0,5
III	0,6	0,8	0,5
IV	0,6	0,8	0,5
G0	5	0,8	0,5

- Se extrudieron soluciones poliméricas de LPES y HPES con viscosidad similar del dopante a través de hileras (S) con diversos diseños. En comparación entre los diseños de hilera, la hilera (S) con geometría (GII) da como resultado la dilatación más pronunciada de la hilera para soluciones poliméricas tanto de LPES como de HPES. En términos de la estabilidad de flujo, parece que la estabilidad de flujo mejora en la hilera (S) con las geometrías (GIII) y (GIV) en comparación con la de la hilera común (S) con geometría (G0) y la hilera (S) con geometría (GI). En conclusión, las hileras (S) con las geometrías (GIII) y (GIV) muestran la estabilidad de flujo más mejorada, así como menor dilatación de la hilera en comparación con los otros diseños de hilera, debido a una tensión total de cizallamiento reducida y a una tensión mejorada de compresión.

Ejemplo 2:

- Este ejemplo describe la optimización de la composición fluida de perforación para minimizar la dilatación de la hilera y la distorsión del extrudido en la fibra hueca de HPES hilada con diversos diseños de hilera. Las dimensiones de las hileras usadas (S) con diferentes geometrías son las mismas que en el Ejemplo 1 y se muestran en la Tabla 2.

- Dado que se sabe que la variación de las composiciones fluidas desempeña un papel importante en la dilatación de la hilera y la distorsión del extrudido de la hilatura de HPES, se utilizaron condiciones de hilatura similares, según se muestra en la Tabla 3, y diversos diseños de hilera, según se ilustra en las Figuras 1 a 5, para llevar a cabo una hilatura para optimizar las composiciones fluidas de perforación que, a su vez, pueden minimizar la dilatación de la hilera y la distorsión del extrudido.

- Podría señalarse que puede observarse la inestabilidad de flujo en la extrusión de la solución dopante de HPES en todas las gamas de composición fluida de perforación para fibras hiladas con la hilera común (S) de geometría (G0) y la hilera (S) con geometría (GI). Sin embargo, puede hacerse notar un hallazgo interesante en estas dos hileras. Puede observarse una inestabilidad de flujo más pronunciada en la solución dopante extrudida de HPES cuando el contenido de disolvente (NMP) en el fluido de perforación aumenta del 55 al 90% en peso. Por ende, puede inferirse que hay una composición fluida crítica de perforación para lograr una estabilidad de flujo relativamente mejor durante la hilatura de fibras usando la hilera común (S) con geometría (G0) y la hilera (S) con geometría (GI).

Tabla 3: Parámetros de hilatura de membranas de fibras huecas de HPES

Parámetro de hilatura	Condición
Composición del dopante (% en peso)	16/10/74 (polímero/PVP/NMP)*
Caudal del dopante (ml/min)	2
Composición fluida de perforación (% en peso)	0/100 (NMP/agua) 30/70 (NMP/agua) 55/45 (NMP/agua) 80/20 (NMP/agua) 90/10 (NMP/agua)
Caudal del fluido de perforación (ml/min)	1,5
Longitud del espacio de aire (cm)	20
Coagulante externo (% en peso)	IPA puro
Temperatura de hilatura (°C)	25
Humedad (%)	60
Velocidad de bobinado (m/min)	5,8 (caída libre)

Parámetro de hilatura	Condición
Hilera (geometría)	GI, GII, GIII, GIV, G0
* los polímeros son HPES y LPES	

En vista del efecto de dilatación de la hilera, la composición fluida de perforación parece tener un efecto limitado en la dilatación de la hilera en la extrusión de HPES usando la hilera común (S) con geometría (G0) o las hileras (S) con las geometrías (GI), (GIII) y (GIV). Sin embargo, en la hilera modificada (S) con geometría (GII), se observó una pronunciada dilatación de la hilera en la extrusión de HPES hilada con fluido de perforación al 90/10% en peso de NMP/agua. Sin embargo, esta dilatación de la hilera y esta distorsión del flujo severas pueden ser eliminadas de forma significativa cuando la composición fluida de perforación se reduce al 10/90% en peso de NMP/agua. Esto indica que la relajación de la cadena bajo un límite constreñido dentro de la sección divergente y la química de los fluidos de perforación desempeñan papeles importantes en la dilatación de la hilera y la estabilidad de flujo de la hilera con geometría (GII). Por otra parte, las hileras (S) con las geometrías (GIII) y G(IV) demuestran flujos estables en diversas composiciones fluidas de perforación.

Así, se recalca que el diseño de hileras con la debida geometría y la selección de condiciones adecuadas de hilatura proporcionan una solución efectiva para controlar este fenómeno de la inestabilidad.

Ejemplo 3:

Este ejemplo describe la combinación del debido diseño geométrico y los parámetros óptimos de hilatura para suprimir la dilatación de la hilera y la distorsión del extrudido en la hilatura de fibras huecas de HPES. Las dimensiones de las hileras usadas (S) con diferentes geometrías son las mismas que en el Ejemplo 1 y se muestran en la Tabla 2.

Hubo otro enfoque viable para reducir la dilatación de la hilera y la inestabilidad de flujo consistente en regular la velocidad de bobinado. La velocidad de bobinado en la hilatura de fibras es un parámetro crucial que desempeña un papel importante en la dimensión y la morfología de las fibras huecas debido al trabajo externo (o tensión de alargamiento) en las fibras al hilarse. Este trabajo (o tensión) en la dirección de la hilatura puede contrarrestar la fuerza de la inestabilidad y en la dirección transversal, alinear así cadenas poliméricas en la dirección de la hilatura y suprimir la inestabilidad de flujo y alisar cualquier distorsión. En consecuencia, cabe esperar que puedan lograrse menor dilatación de la hilera y menor inestabilidad de flujo. Los parámetros se enumeran en la Tabla 4.

En consecuencia, se observó que cuando se aplica una mayor velocidad de bobinado, pueden reducirse prominentemente tanto la dilatación de la hilera como la inestabilidad de flujo. Esta tendencia se aplica a todos los diseños de hilera con geometrías (GI), (GII), G(III), G(IV) y (G0). Además, una combinación de hilatura de alta velocidad de bobinado y una composición fluida de perforación rica en no disolventes muestra una estrategia efectiva para reducir la dilatación de la hilera y mejorar la estabilidad de flujo. En este caso, se escogieron las hileras (S) con las geometrías (GIII) y (GIV) para estudios adicionales debido a su flujo sumamente estable. Las fibras nacientes al hilarse no muestran dilatación alguna de la hilera, y presentan una excelente estabilidad de flujo. Las fibras hiladas con NMP/agua (55/45% en peso) como fluido de perforación con una tasa más elevada de bobinado presentan una ligera dilatación de la hilera con una estabilidad mejorada de flujo en comparación con las fibras hiladas bajo condiciones de caída libre.

Tabla 4: Parámetros de hilatura de membranas de fibras huecas de HPES

Parámetro de hilatura	Condición
Composición del dopante (% en peso)	16/10/74 (polímero/PVP/NMP)*
Caudal del dopante (ml/min)	2
Composición fluida de perforación (% en peso)	0/100 (NMP/agua) 55/45 (NMP/agua)
Caudal del fluido de perforación (ml/min)	1,5
Longitud del espacio de aire (cm)	20
Coagulante externo (% en peso)	IPA puro
Temperatura de hilatura (°C)	25
Humedad (%)	60
Velocidad de bobinado (m/min)	5,8 (caída libre) 8
Hilera (geometría)	GI, GII, GIII, GIV, G0

Parámetro de hilatura	Condición
* los polímeros son HPES y LPES	

En conjunto, puede destacarse que el uso de las hileras (S) con las geometrías (GIII) y (GIV), que presentan el flujo más estable entre todas las hileras, junto con una debida selección y una combinación de la composición fluida de perforación y la velocidad de bobinado, es importante para contrarrestar la dilatación de la hilera de materiales de hilatura de HPES, así como para mejorar su estabilidad en la hilatura de fibras huecas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un filamento hueco (F) a base de uno o varios polímeros hiperramificados fundidos o disueltos (P) y, potencialmente, uno o varios polímeros adicionales (FP), **caracterizado porque** el polímero hiperramificado fundido o disuelto (P) o la mezcla del polímero hiperramificado (P) con el polímero adicional (FP) atraviesa una o varias hileras (S) que tienen una longitud (L) de hilera y un canal de hilera (ΔD), en el que la hilera (S) tiene una geometría (G) que está seleccionada del grupo que consiste en:
 - una geometría con forma de doble cono con un canal agrandado con un ángulo (α^{II}) de 60° (GII) que tiene una longitud (L^{II}) de hilera entre 0,2 y 4,5 mm y una proporción $L^{\text{II}}/\Delta D^{\text{II}}$ entre 1,2 y 3,0;
 - una geometría con forma de cono con una salida cónica con un ángulo (α^{III}) de 60° (GIII) que tiene una longitud (L^{III}) de hilera entre 0,2 y 4,5 mm y una proporción $L^{\text{III}}/\Delta D^{\text{III}}$ entre 1,1 y 2; o
 - una geometría con forma redonda con un canal de salida redondo con un ángulo (α^{IV}) de 30° (GIV) que tiene una longitud (L^{IV}) de hilera entre 0,2 y 4,5 mm y una proporción $L^{\text{IV}}/\Delta D^{\text{IV}}$ entre 1,1 y 2.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero hiperramificado (P) está seleccionado del grupo que consiste en polietersulfona, poliéster, poliamida, poliolefina, poliuretano, poliimida, poliimida-amida, polieterimida, polisulfona y poliacrilonitrilo.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el polímero hiperramificado (P) es una polietersulfona hiperramificada.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el grado de hiperramificación en el polímero hiperramificado (P) está entre el 0,2 y el 8%.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el polímero hiperramificado (P) está disuelto en un disolvente prótico con concentración del polímero en la solución entre el 10 y el 40% en peso y a continuación se lo hace atravesar una o varias hileras (S).
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el procedimiento incluye las etapas siguientes:
 - a) disolver un polímero hiperramificado (P) en un disolvente polar con o sin la adición de polivinilpirrolidona (PVP),
 - b) transferir el polímero hiperramificado disuelto (P) al tanque (V) de un aparato (W) de hilatura húmeda con chorro seco,
 - c) hacer pasar al polímero hiperramificado disuelto (P) a través de una o varias hileras (S) de geometría (GI), (GII), (GIII) o (GIV),
 - d) hacer avanzar al polímero hiperramificado extrudido (P) a través de un espacio de aire (A) de entre 0,1 y 25 cm,
 - e) hacer avanzar al polímero hiperramificado extrudido (P) a un baño de precipitación (B) y convertir el polímero hiperramificado disuelto extrudido (P) en un filamento hueco primario (F1),
 - f) desviar el filamento hueco primario (F1) en el baño de precipitación (B),
 - g) desviar el filamento hueco (F) al exterior del baño de precipitación (B),
 - h) secar el filamento hueco (F).
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la viscosidad del polímero hiperramificado fundido o disuelto (P) durante el procedimiento está entre 15 y 30 Pa·s.

FIG.1

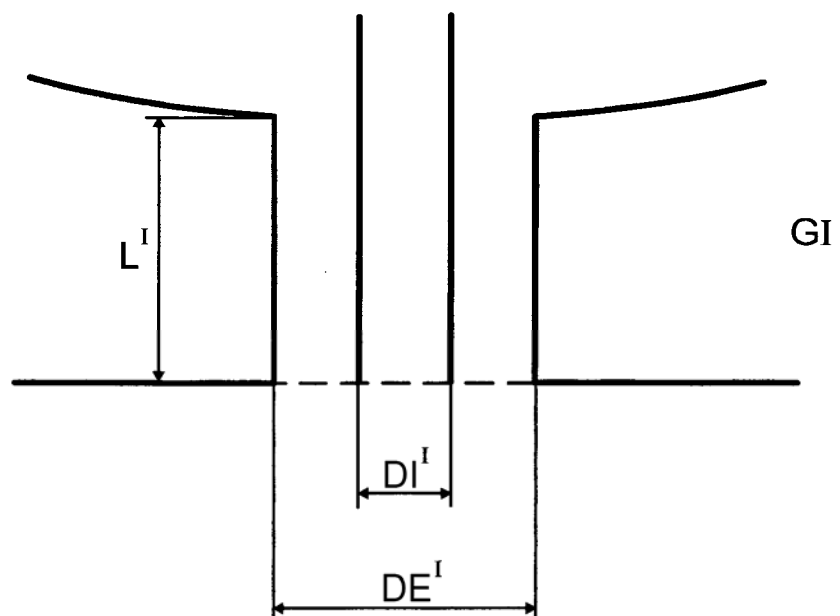


FIG.2

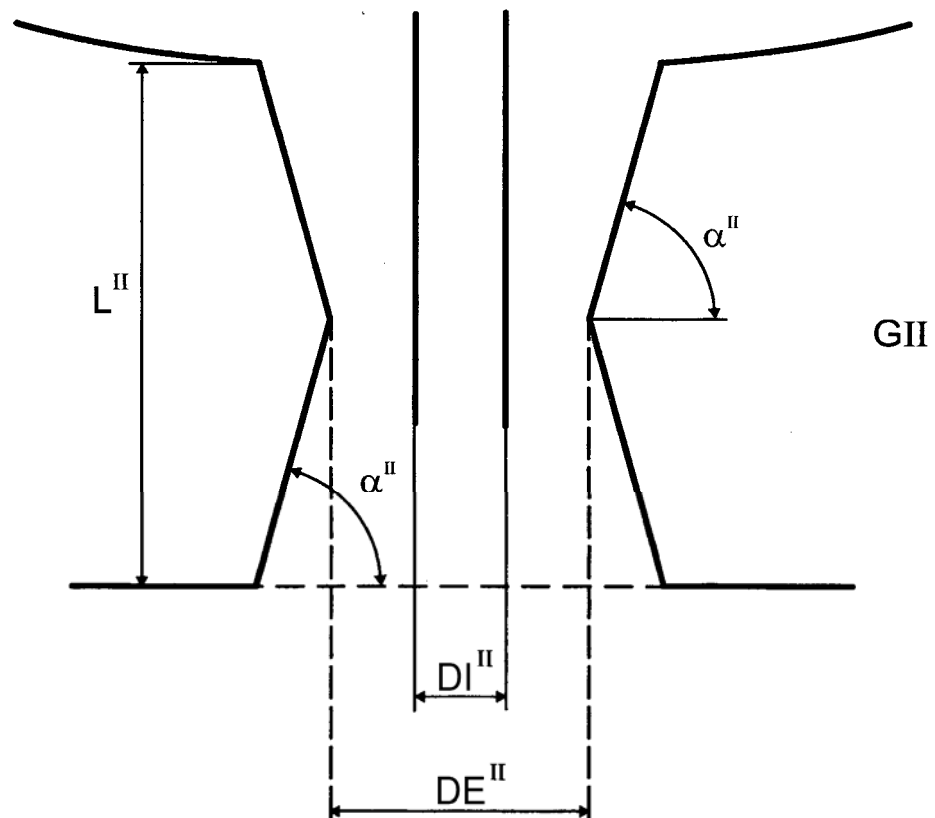


FIG.3

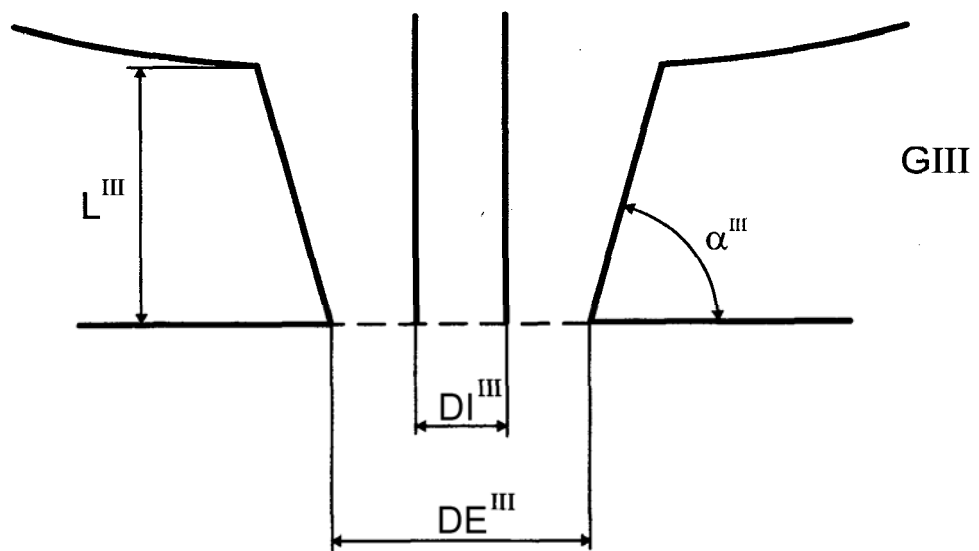


FIG.4

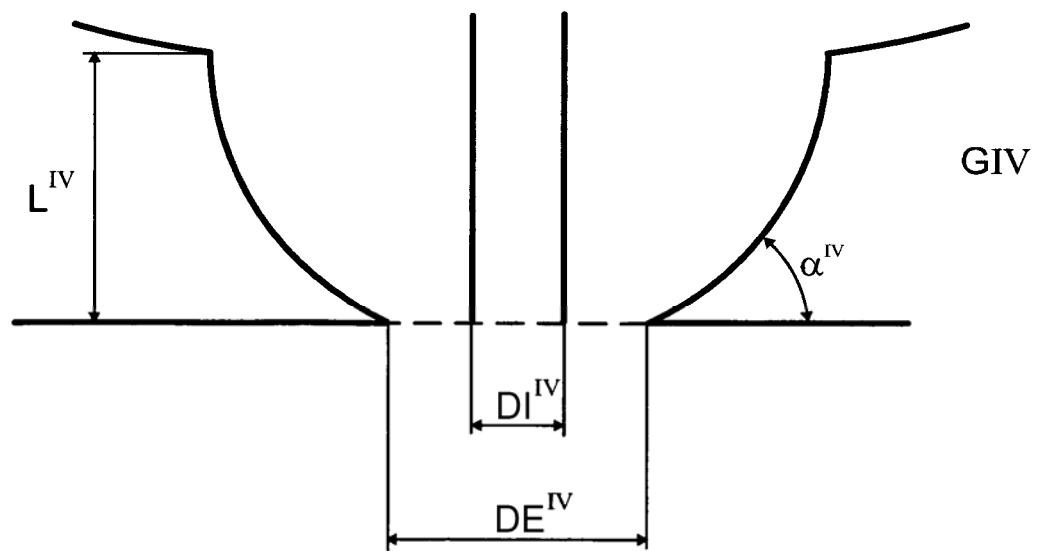


FIG.5

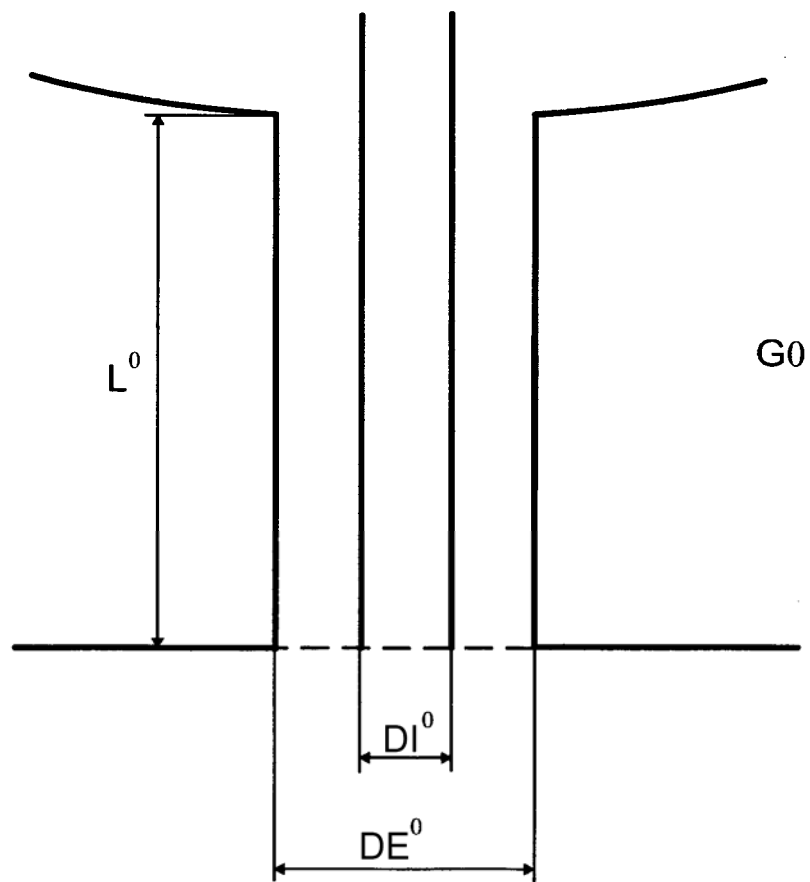


FIG.6

