

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 035**

21 Número de solicitud: 201531844

51 Int. Cl.:

F15D 1/08 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.12.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.07.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070896

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA (49.0%)
Edificio Rectorado, Avda. de Elvas, s/n
06071 Badajoz ES y
UNIVERSIDAD DE SEVILLA (51.0%)

72 Inventor/es:

TORRES PONCE, Alberto;
VEGA RODRÍGUEZ, Emilio José;
MONTANERO FERNÁNDEZ, José María y
GAÑÁN CALVO, Alfonso M.

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

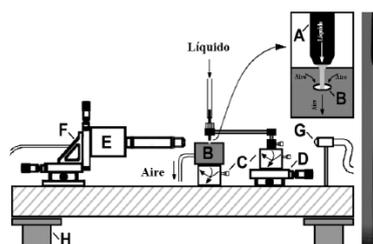
54 Título: **PRODUCCIÓN DE CHORROS CAPILARES VISCOELÁSTICOS MEDIANTE ENFOCAMIENTO GASEOSO**

57 Resumen:

Producción de chorros capilares viscoelásticos mediante enfocamiento gaseoso.

Se describe un método para la formación de filamentos elongados o chorros capilares viscoelásticos. El método incluye forzar un líquido elástico de viscosidad constante, como un líquido Boger compuesto por una solución polimérica, a través del canal de una fuente de alimentación hacia el seno del ambiente del interior de una cámara presurizada; forzar un gas hacia el interior de la cámara presurizada de forma que salga de la cámara a través del orificio de salida de la cámara situada directamente aguas abajo de la trayectoria del líquido que sale de la fuente de alimentación; el gas enfoca al líquido disminuyendo sustancialmente su diámetro y los polímeros presentes en el líquido permiten que el líquido forme un chorro elongado y estabilizado mediante una tensión axial, con número de Weber cercano a cero.

FIGURA 2



ES 2 625 035 A1

PRODUCCIÓN DE CHORROS CAPILARES VISCOELÁSTICOS MEDIANTE ENFOCAMIENTO GASEOSO

DESCRIPCIÓN

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La invención hace referencia de forma general al campo de la dinámica de fluidos, y, en particular, a un método para formar un chorro capilar de un líquido viscoelástico, haciendo fluir dicho chorro concéntricamente con una corriente de gas acelerada y mucho más rápida para que se forme un filamento estabilizado mediante un mecanismo de estiramiento por tensión.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La producción y control de chorros en la escala micrométrica es de enorme interés en campos tecnológicos tan variados como la industria farmacéutica [1], biotecnología [2, 3], ingeniería industrial [4], industria alimenticia y agricultura [5]. En el régimen Newtoniano, los chorros producidos rompen en gotas con diámetros del orden del chorro debido a la inestabilidad capilar de Rayleigh [6]. De esta forma, se pueden obtener colecciones de gotas relativamente monodispersas (mismo tamaño y morfología) a partir de distintos experimentos en modo "jetting" con aplicaciones en, por ejemplo, medicina y farmacia [1]. Por otra parte, una gran variedad de procesos físico-químicos son utilizados para solidificar los microchorros producidos antes de su ruptura. En particular, los líquidos viscosos se estiran de forma continua en régimen "jetting" (emisión estable de chorro) y posteriormente se solidifican, para formar fibras submilimétricas de vidrio o seda [7], con obvias aplicaciones en la industria de telecomunicaciones y textil, respectivamente.

20

25

Muchas de las aplicaciones mencionadas anteriormente implican el tratamiento de líquidos viscoelásticos poliméricos, donde las interacciones entre las condiciones de procesado y la reología (carácter no-Newtoniano) del fluido juegan un papel fundamental. Estas interacciones alteran fundamentalmente la respuesta dinámica del sistema y complican considerablemente el análisis del problema. Sin embargo, la reología se vuelve más manejable cuando se trabaja con fluidos Boger [8]. Este tipo de fluidos son soluciones poliméricas diluidas en solventes con una viscosidad suficientemente alta como para que las tensiones elásticas sean medibles. Además, los fluidos Boger exhiben una viscosidad constante (el efecto de "shear thinning", un comportamiento pseudoplástico caracterizado por la disminución de la viscosidad bajo un esfuerzo de cortadura, se puede despreciar), de

30

35

modo que los efectos elásticos se pueden separar de los viscosos. La ecuación constitutiva Oldroyd-B [9] proporciona predicciones razonablemente exactas para estos líquidos viscoelásticos bajo ciertas condiciones.

- 5 Se han propuesto diversos métodos para formar fibras micro y nanométricas a partir de chorros viscoelásticos. Entre ellos, el electrospinning (o electrohilado) [10] es uno de los más populares porque puede ser aplicado a la producción masiva de fibras “una a una” utilizando diferentes polímeros. Sin embargo, este método hace uso de campos eléctricos intensos, lo que impone ciertas restricciones sobre las propiedades eléctricas del líquido empleado.
- 10 También se producen chorros viscoelásticos micrométricos que solidifican en fibras mediante medios puramente mecánicos o hidrodinámicos. En la técnica clásica de “melt spinning” (llamada así porque originariamente hacía referencia a la hilatura por fusión y estiramiento bajo fuerzas centrífugas) [11], el líquido se extrude a través de un pequeño orificio y se recoge a una velocidad mayor que la velocidad media de extrusión. El filamento
- 15 resultante sufre oscilaciones auto-sostenidas cuando la relación entre la velocidad de recogida y la de extrusión excede un valor crítico cercano a 20. Esta es la llamada inestabilidad por resonancia de estiramiento (“draw resonance”) [11, 12], la cual limita considerablemente tanto la tasa de producción como el diámetro mínimo de la fibra que se puede obtener. El método “selective withdrawal” (o extracción selectiva) [13] permite
- 20 producir fibras a partir de soluciones poliméricas succionando una corriente líquida a través de un orificio localizado enfrente del baño viscoelástico. Las fuerzas de arrastre y succión (viscosidad y presión) producidas por la corriente colaboran para deformar la interfase del baño, formar un menisco y estirarlo hasta que éste emite un pequeño chorro desde su punta. Hay otros ejemplos donde se han aplicado las fuerzas hidrodinámicas para obtener
- 25 fibras con tamaños que van desde la escala milimétrica hasta la escala nanométrica. Entre ellos se encuentra la atomización coaxial de ligamentos viscoelásticos, utilizada a su vez para medir las propiedades reológicas [14]. Benavides et al. [15] obtuvieron nanofibras exponiendo una gota polimérica colgante a un chorro de gas de alta velocidad (método aerodinámico). En el método de “melt blowing” (hilado por fusión y soplado), una corriente
- 30 de polímero fundido es arrastrada por dos chorros de aire convergentes dirigidos simétricamente a ambos lados de un troquel de dos ranuras [16, 17].

Flow focusing, [18, 19], se ha convertido en un método muy popular para producir chorros Newtonianos submilimétricos utilizando solo fuerzas hidrodinámicas. En esta técnica,

35 un menisco cuelga de un capilar de alimentación a través del cual se inyecta líquido a caudal constante. Una corriente fluida externa enfoca y estira el menisco en frente de un orificio. El

menisco emite un chorro fino que confluye con la corriente exterior a través del orificio. En la configuración axisimétrica original de flow focusing [18], el medio exterior era una corriente gaseosa de alta velocidad impulsada por una caída de presión aplicada. Esta configuración se adaptó posteriormente a la topología plana o en dos dimensiones (2D) [19] para formar
5 chorros que confluyen con una corriente líquida exterior, lo cual impulsó su aplicación en microfluídica [1]. En los dos casos, la distancia capilar-orificio y sus diámetros son del mismo orden y todo el chorro emitido está influenciado por el efecto de enfocamiento [19,20].

Se ha utilizado flow focusing plano en configuración líquido-líquido para producir chorros
10 micrométricos de fluidos Boger [21, 22, 23, 24, 25, 26]. Para efectos elásticos débiles, el “pinch-off” (pinzamiento o estricción de la entrefase del chorro que produce la rotura del mismo) es iniciado por mecanismos de inercia capilar seguido de un régimen elasto-capilar [22]. A medida que el tiempo de relajación del polímero aumenta, la dinámica del filamento pasa a estar controlada principalmente por el mecanismo elasto-capilar, y tanto la longitud
15 del chorro como el tiempo de pinzamiento aumentan [22]. Los regímenes de flujo [25, 26], el tamaño de las gotas resultantes [21, 23], los efectos de surfactantes [24], o la aparición de asimetrías de flujo [27] han sido analizados tanto numéricamente como experimentalmente.

El flow focusing axisimétrico se ha aplicado a la formación de chorros viscoelásticos,
20 enfocados mediante una fase de aceite [28]. Una transición de “goteo” (“dripping”) a emisión estable del chorro (“jetting”) se observó para valores suficientemente altos del caudal inyectado. Esta transición se ha explicado en términos de equilibrio entre la fuerza capilar desestabilizadora y la tensión estabilizadora asociada a la elongación polimérica [29]. Un valor efectivo de esta tensión se estimó teniendo en cuenta la elongación polimérica
25 producida tanto por el flujo de tipo Poiseuille en el capilar de alimentación [30] como por el posterior estiramiento del filamento en la región de enfocado. En todos los experimentos, el menisco estirado permanecía anclado al extremo del capilar de alimentación.

COMPENDIO DE LA INVENCION

30 La presente invención describe tanto un método para la creación de chorros capilares elongados (filamentos) como el propio chorro obtenible de acuerdo con el método. El método comprende forzar a un líquido viscoelástico, tal como un líquido o fluido Boger, a través del canal de un tubo capilar, preferentemente cilíndrico, como fuente de alimentación. Al líquido viscoelástico se le impone una velocidad de paso a través del canal que provoca
35 que el líquido salga de la apertura de salida del canal manteniendo su forma de filamento o chorro. El final o apertura de salida del canal está en el interior de una cámara presurizada.

A través de la cámara presurizada se fuerza el paso de un gas, tal como aire, de manera que el gas salga de dicha cámara presurizada a través del orificio de salida de la cámara que se encuentra justo enfrente y aguas abajo de la trayectoria del líquido viscoelástico. Asimismo, el gas enfoca la corriente del líquido viscoelástico, de modo que líquido y gas fluyen concéntricamente, y transforma el chorro del líquido en un chorro elongado que tiene un diámetro sustancialmente menor que el diámetro del chorro inicial que salía de la apertura del canal. Finalmente, el chorro estrecho elongado del líquido viscoelástico y el gas que lo rodea salen de la cámara presurizada por el orificio de salida. Dicho chorro capilar elongado o filamento se puede recoger conforme sale por el orificio de salida de la cámara presurizada.

De acuerdo con realizaciones particulares, el método se realiza de forma que el número de Weber resultante es menor que uno, menor que 1×10^{-1} , menor que 1×10^{-2} , menor que 1×10^{-3} , menor que 1×10^{-4} , o menor que 1×10^{-6}

De acuerdo con otras realizaciones particulares de la invención, el líquido viscoelástico, tal como un líquido Boger, se introduce a través del canal a una velocidad dentro del intervalo de 0,001 a 100 microlitros por segundo, o entre 0,01 y 10 microlitros por segundo, o entre 50 microlitros y 2.000 microlitros por segundo, o 100 a 500 microlitros por segundo.

De acuerdo con otras realizaciones particulares de la invención, el gas es forzado a través del orificio de la cámara presurizada a una velocidad dentro del rango de 50 $\mu\text{l}/\text{seg}$ a 20000 $\mu\text{l}/\text{seg}$, o entre 100 a 500 $\mu\text{l}/\text{seg}$. Tal como se ha indicado anteriormente, la velocidad del gas debe ser mayor que la velocidad del líquido viscoelástico que sale de la apertura del canal.

El canal de la fuente de alimentación es un tubo o capilar de alimentación, que puede tener forma de un tubo cilíndrico o sustancialmente cilíndrico. Según ciertas variantes de la invención, el capilar de alimentación tiene un diámetro de salida menor de 0,5 mm, menor que 0,4 mm, menor que 0,2 mm, o menor que 0,1 mm.

La salida del canal o tubo capilar preferentemente está situada a una distancia menor que 0,5 mm del orificio de salida de la cámara presurizada. En una realización particular, la apertura de salida de la fuente de alimentación está situada en un punto a una distancia en el rango de 0,2 a 0,5 mm del orificio de salida de la cámara presurizada. De cara a obtener un resultado especialmente apropiado, una vez formado un chorro inicial, resulta conveniente aumentar progresivamente la distancia capilar-orificio, hasta alcanzar una

distancia capilar-orificio final o máxima de por ejemplo aproximadamente 12 mm o menos, tal como aproximadamente 11 mm, 10 mm, 9 mm o menos.

5 El orificio de salida de la cámara presurizada, que está situado directamente en frente de la apertura de salida de la fuente de alimentación, es generalmente circular. Diámetros preferidos para dicho orificio de salida de la cámara presurizada se encuentran por debajo de 0,25 mm, como por ejemplo en el rango de 0,1 mm a 0,25 mm.

10 Según ciertas variantes de la invención, el tubo o capilar de alimentación tiene un diámetro de salida menor de 0,5 mm, menor que 0,4 mm, menor que 0,2 mm, o menor que 0,1 mm, y la salida del canal o tubo capilar está situada a una distancia menor que 0,5 mm del orificio de salida de la cámara presurizada.

15 Según ciertas variantes de la invención, la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación tiene un diámetro menor que 0,5 mm, el orificio de salida de la cámara presurizada tiene un diámetro menor que 0,25 mm, y la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación está situada en un punto a una distancia inferior a 0,5 mm del orificio de salida de la cámara presurizada.

20 Según ciertas variantes de la invención, la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación tiene un diámetro en el rango de 0,1 mm a 0,5 mm, el orificio de salida de la cámara presurizada tiene un diámetro en el rango de 0,1 mm a 0,25 mm, y la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación está situada en un punto a una distancia en el rango de 0,2 a 0,5 mm del orificio de salida de la cámara presurizada.

25

Tal como se ha indicado anteriormente, la distancia inicial o mínima entre la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación y el orificio de salida de la cámara presurizada, que generalmente es inferior a 0,5 mm, aumenta preferiblemente de manera progresiva durante el método hasta alcanzar una distancia capilar-orificio final o máxima de por ejemplo
30 aproximadamente 12 mm o menos, tal como aproximadamente 11 mm, 10 mm, 9 mm o menos.

En general, el gas (por ejemplo, aire) se puede forzar en la cámara presurizada a una presión dentro del rango de 50 a 2.000 mbar sobre la presión atmosférica y el líquido
35 viscoelástico (por ejemplo, un líquido Boger) puede tener una velocidad en el rango de 1×10^{-4} kg/m/seg a 1kg/m/seg.

Un aspecto importante de la invención es un método de enfocamiento de chorros viscoelásticos de un líquido, como un líquido Boger, usando una corriente de aire. El flujo de aire axisimétrico enfoca el líquido Boger de forma que produce chorros micrométricos dicho
5 líquido Boger.

De acuerdo a la presente invención, el líquido viscoelástico es una solución de polímero en baja concentración, por ejemplo inferior a 1500 ppm, tal como 1000 ppm, 500 ppm o 250 ppm. En principio, la naturaleza del polímero no es importante, dado que tal como el experto
10 en la materia conoce una amplia variedad de polímeros conducen a soluciones viscoelásticas. Polímeros contemplados en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, polímeros basados en la química del carbono, polímeros basados en la química del silicio, fluoropolímeros, proteínas, ADNs, ARNs, etc. En una realización particular, el líquido viscoelástico es una solución de ácido poli(acrílico) (PAA).

15 En otro aspecto, la presente invención se dirige al chorro capilar elongado (filamento) líquido obtenible según el método de la invención. Además, a partir de dicho chorro capilar elongado se puede obtener un filamento sólido o fibra sólida mediante un proceso de solidificación o cambio de fase entre los que se considera, pero no restringido a: la
20 evaporación de solvente, enfriamiento, curado químico, interacción química con el gas forzador, interacción química con el gas del ambiente en el que se descarga el chorro capilar, o endurecimiento por calor.

El filamento o fibra obtenido a partir del chorro capilar elongado es útil en diferentes
25 industrias, por ejemplo, como: material textil, material para uso biomédico, quirúrgico o protésico, material para uso estructural en aplicaciones mecánicas, material para la elaboración de hilos o cables de muy elevada resistencia a rotura, como fibra de refuerzo mecánico en materiales con baja resistencia a la tracción, sustrato para uso biotecnológico, o material asociado con la telecomunicación.

30 Se pueden producir chorros capilares viscoelásticos mediante flow focusing. En esta técnica, el líquido es inyectado a caudal preferentemente constante a través de un capilar de alimentación situado frente a un orificio de descarga. Una corriente gaseosa confluye con el chorro a través del orificio impulsada por una caída de presión constante. La corriente
35 gaseosa succiona y arrastra el líquido, reduciendo el diámetro del chorro a valores muy inferiores al diámetro del orificio. Debido a la naturaleza reológica del líquido, este fenómeno

de enfocado difiere del observado en régimen Newtoniano en varios aspectos. Las condiciones en las que se obtienen unos resultados especialmente satisfactorios son aquellas que conducen al modo "jetting" (emisión estable de chorro). Fuera de este intervalo, el chorro podría sufrir una inestabilidad denominada "pull-out" o ruptura antes de alcanzar el orificio. Gracias al efecto estabilizador de la contribución polimérica al esfuerzo axial, se pueden producir chorros micrométricos de hasta 1 cm de longitud, y se pueden alcanzar números de Weber del orden de 10^{-4} .

Estos y otros objetivos, ventajas y características de la presente invención se pueden hacer evidentes a expertos en la materia tras una lectura de los detalles del método que se describen más ampliamente a continuación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La invención se entiende mejor partiendo de la detallada descripción que prosigue cuando se lee en combinación con las figuras que acompañan. Hay que enfatizar que, de acuerdo con la práctica habitual, los distintos detalles de las figuras no están a escala. Por el contrario, las dimensiones de algunos detalles están aumentadas o reducidas arbitrariamente para mayor claridad. Incluidas en los dibujos están las siguientes figuras:

La **Figura 1** es una vista esquemática de los componentes básicos que se usan en relación con un ejemplo según la presente invención. Q : caudal al cual se inyecta el líquido viscoelástico a través del capilar de alimentación, Δp : caída de presión que impulsa la corriente gaseosa a través del orificio de descarga, H : distancia entre el capilar de alimentación (apertura de salida del canal de alimentación) y el orificio de descarga de la cámara presurizada.

La **Figura 2** consiste en dos gráficas a las que nos referimos como gráfica de la izquierda y gráfica de la derecha. La gráfica de la izquierda es una vista esquemática de un montaje experimental de los componentes que se usan en relación con el método de la invención y que permiten la observación y medida de varios parámetros del sistema. (A) capilar, (B) orificio de descarga, (C) sistema de orientación, (D) plataforma de traslación, (E) cámara de ultra-alta velocidad, (F) plataforma de traslación triaxial, (G) fibra óptica, y (H) sistema de aislamiento anti-vibración. La gráfica de la derecha muestra un ejemplo de chorro, en relación con la presente invención, de una solución de ácido poli(acrílico) (PAA) con $c = 1000$ ppm, $\Delta p = 250$ mbar producido a un caudal $Q = 4,5$ ml/h. $H = 6,7$ mm.

La **Figura 3** consiste en dos gráficas a las que nos referimos como gráfica de la izquierda y gráfica de la derecha. La gráfica de la izquierda muestra la dependencia de la viscosidad de cizalladura de la solución μ frente a la velocidad de cizalladura $\dot{\gamma}$ y la gráfica de la derecha muestra la primera función viscométrica Ψ_1 frente a la velocidad de cizalladura $\dot{\gamma}$, para las soluciones de PAA. En este experimento, $c=250$ ppm (símbolos huecos) y 1000 ppm (símbolos sólidos). Los puntos de partida de las curvas están determinados por la sensibilidad reómetro.

La **Figura 4** consiste en seis imágenes conectadas que se muestran para ilustrar el fenómeno de desanclaje del menisco ("pull-out"). El menisco del fluido que sale del extremo del capilar oscila alrededor de una posición de equilibrio en el interior del capilar de alimentación. El chorro que emitido desde el capilar se produjo con $c=1000$ ppm, $Q= 40$ mL/h, y $H= 2$ mm.

La **Figura 5** muestra una gráfica de la dependencia temporal del radio de la superficie libre a $114 \mu\text{m}$ (símbolos sólidos) y $539 \mu\text{m}$ (símbolos huecos) del extremo del capilar. El chorro se produjo con $c=1000$ ppm, $Q=40$ ml/h, y $H=0,93$ mm.

La **Figura 6** muestra seis imágenes diferentes conectadas que son una secuencia de imágenes que ilustran la rotura del chorro capilar debido al efecto de abultamiento. El chorro se produjo usando $c=1000$ ppm, $Q=5$ ml/h, and $H=6,25$ mm.

La **Figura 7** es una gráfica que muestra los valores mínimo y máximo, H_{\min} y H_{\max} , de la distancia del capilar al orificio en la que la línea de contacto triple ancla al extremo del capilar. Los símbolos huecos y sólidos corresponden a la soluciones de PAA con $c=250$ y 1000 ppm respectivamente.

La **Figura 8** es una gráfica que muestra los resultados experimentales del número de Reynolds y los valores de relación de aspecto Λ de los experimentos con $c=250$ ppm (símbolos huecos) y 1000 ppm (símbolos sólidos).

La **Figura 9** es un gráfico que muestra los resultados tanto de la distribución de velocidad v (línea punteada) como de la presión manométrica p_g (línea sólida) a lo largo del eje del orificio en función de la distancia Z al centro del orificio. La velocidad se divide por su valor en la sección interna del orificio v_1 . La simulación se realizó con aire a una presión de

$\Delta p=250$ mbar y un orificio con un diámetro de paso $D=200\mu\text{m}$. El recuadro insertado muestra el campo de presiones cercano al orificio.

La **Figura 10** consiste en dos gráficas separadas a las que nos referimos como gráfica izquierda y gráfica derecha. La gráfica izquierda muestra los valores experimentales de los números de Weber y Reynolds. El gráfico derecho muestra los valores experimentales para el número de Deborah y la tensión polimérica adimensional. Los símbolos huecos y sólidos corresponden a las soluciones PAA con $c=250$ and 1000 ppm respectivamente.

La **Figura 11** consiste en dos gráficas separadas a las que nos referimos como gráfica izquierda y gráfica derecha. La gráfica izquierda muestra el radio del chorro R_1 justo en frente del orificio en función de la relación de aspecto Λ . La gráfica derecha muestra el número de Deborah (De) frente a la relación de aspecto Λ . Los símbolos huecos y sólidos corresponden a las soluciones de PAA de $c=250$ y 1000ppm , respectivamente.

La **Figura 12** muestra un gráfico de la velocidad de cizalladura frente a la tensión de cizalladura. El gráfico se proporciona para mostrar las propiedades de un fluido Newtoniano relativas al incremento de la velocidad de cizalladura frente a la tensión de cizalladura en fluidos Newtonianos y No-Newtonianos.

20

DEFINICIONES

En este documento, el término fluido no-Newtoniano se refiere a cualquier fluido con propiedades que difieren de alguna forma a aquellas que tienen los fluidos Newtonianos. En un fluido no-Newtoniano, la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla es diferente y puede ser incluso variable en el tiempo. La diferencia se muestra en la Figura 12, la diferencia respecto a una relación lineal directa puede ser del 5% o mayor, del 10% o mayor, del 20% o mayor, del 40% o mayor, etc. Por lo tanto, con un fluido no-Newtoniano no se puede definir un coeficiente de viscosidad constante. Mayoritariamente, la viscosidad (la medida de la capacidad de un fluido para resistir la deformación gradual producida por la fuerza de tracción o cizalladura) de los fluidos no-Newtonianos depende de la velocidad de cizalladura en el momento o en el tiempo. Algunos fluidos no-Newtonianos aun teniendo una viscosidad independiente de la fuerza de cizalla, tienen otros comportamientos diferentes al normal frente a la fuerza u otros comportamientos no-Newtonianos. Muchas disoluciones salinas o polímeros fundidos son fluidos no-Newtonianos, al igual que muchas sustancias comunes como el ketchup, natillas, pasta de dientes, suspensiones de levadura, pintura, sangre y champú. En un fluido Newtoniano, la relación entre la fuerza de cizalla y la

35

velocidad de cizalla es lineal, pasando por el origen, siendo el coeficiente de viscosidad la constante de proporcionalidad como se muestra en la Figura 12.

El número de Weber (We) es un número adimensional en mecánica de fluidos y que es útil en el análisis de los flujos de fluidos en los que hay una interfaz entre dos fluidos, especialmente en fluidos multifásicos con superficies muy curvas. Su nombre proviene de Moritz Weber (1871-1951). Puede considerarse como una medida de la importancia relativa de la inercia del fluido comparada con la tensión superficial. El valor es útil para el análisis de flujos de capas finas y la formación de gotas y burbujas.

El número de Weber puede definirse como:

$$We = \frac{\rho v^2 l}{\sigma}$$

donde

ρ es la densidad del fluido (kg/m^3);

v es su velocidad (m/s);

l es su longitud característica, normalmente el diámetro de gota (m); y

σ es la tensión superficial (N/m).

Como se ha mencionado, los líquidos denominados tipo “Boger” son fluidos elásticos con viscosidad constante. Esto crea un efecto en el fluido que lo hace fluir como un líquido, aunque se comporta como un sólido elástico cuando se estira. La mayoría de los fluidos elásticos muestran un comportamiento pseudoplástico (la viscosidad decrece cuando se aplica el esfuerzo de cizalla), porque las soluciones contienen polímeros. Pero los fluidos Boger son excepciones ya que son soluciones altamente diluidas, de forma que el comportamiento pseudoplástico causado por los polímeros se puede ignorar. Los fluidos Boger se hacen añadiendo una pequeña cantidad de polímero a un fluido Newtoniano de alta viscosidad, la solución más original es poliacrilamida mezclada con sirope de maíz. Es un compuesto muy sencillo de sintetizar pero importante para el estudio de la reología porque los efectos elásticos y los efectos de cizalla se pueden distinguir en los experimentos que se realizan con fluidos Boger. En los fluidos Boger es difícil determinar si los efectos no-Newtonianos son causados por la elasticidad, pseudoplasticidad o ambos; el flujo no-Newtoniano causado por la elasticidad se identifica muy pocas veces. Como los fluidos Boger pueden tener viscosidad constante, se pueden realizar experimentos donde el resultado de las velocidades de flujo de un líquido Boger y un líquido Newtoniano con la misma viscosidad se pueden comparar, y la diferencia de las velocidades de flujo podría

mostrar el cambio provocado por la elasticidad del líquido Boger. Un fluido Boger es un líquido elástico con una viscosidad constante. Debido a que la viscosidad es independiente de la velocidad de cizalla o casi, los efectos elásticos se pueden separar de los efectos viscosos de los flujos viscoelásticos porque estos últimos pueden ser determinados con fluidos Newtonianos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Antes de describir el método y el producto resultante de esta invención, debe entenderse que esta invención no está limitada a los pasos y componentes particulares descritos, ya que estos, pueden, por supuesto, variar. Debe ser también entendido que la terminología que se utiliza aquí tiene solo el objeto de describir materializaciones particulares de la invención, y no pretende ser limitante ya que el alcance de la presente invención está limitado únicamente por las reivindicaciones que se incluyen.

15 Cuando se proporciona un rango de valores, se entiende que cada valor, hasta la décima parte de la unidad del límite inferior mientras el texto no indique claramente otra cosa, entre el límite inferior y el límite superior indicado está incluido específicamente. Cada rango inferior al existente entre un valor indicado o un valor incluido dentro de un rango indicado y cualquier otro valor indicado o incluido en dicho rango, lo abarca la invención. Los límites superiores o inferiores de esos rangos más pequeños pueden estar incluidos o excluidos del rango de forma independiente, y cada uno de los rangos en los que o ninguno o los dos límites están incluidos en los rangos pequeños están comprendidos en la invención, sujetos a la exclusión específica de los límites de los rangos indicados. En los casos en que los rangos indicados incluyan uno o los dos límites, los rangos que excluyen alguno o los dos de esos límites incluidos están también comprendidos en la invención.

A menos que se defina de forma diferente, todos los términos técnicos y científicos que se utilizan aquí tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente una persona experta en la materia como a la que pertenece la invención. Aunque métodos y materiales similares o equivalentes a los que se describen aquí se pueden utilizar para la práctica o ensayo de la presente invención, algunos métodos y materiales potenciales preferidos se describen a continuación. Todas las publicaciones mencionadas se incorporan como referencia para mostrar y describir los métodos y/o material relacionados con las publicaciones citadas. Se entiende que la presente invención sustituye cualquier otra descripción de cualquier publicación incorporada cuando exista una contradicción.

Debe puntualizarse que tal y como se utilizan aquí y en las reivindicaciones incluidas, las formas singulares “un/-a” y “el/la” incluyen la referencia a los plurales a no ser que el contexto claramente indique lo contrario. Así por ejemplo, la referencia a “una corriente” indica una pluralidad de dicha corriente y la referencia a “el chorro” incluye la referencia a uno o más chorros y así distintos equivalentes conocidos por aquellos expertos en la materia.

Las publicaciones que se muestran aquí se proporcionan con la intención de mostrarlas previamente a la fecha de solicitud de la presente invención. Nada debe ser interpretado como un reconocimiento de que la presente invención no tiene derecho a anteceder a estas publicaciones en virtud de una invención prioritaria. Más aún, las fechas de publicación mostradas pueden ser diferentes de las fechas de publicación actuales que deben ser confirmadas individualmente.

La figura 1 proporciona una visión esquemática de un ejemplo de configuración fluida del método de la invención. Un capilar de alimentación cilíndrico, que tiene una longitud de varias veces su diámetro, se sitúa enfrente del orificio de descarga, cuyo diámetro es del orden del diámetro del capilar. El líquido viscoelástico se inyecta a través del capilar de alimentación a caudal constante Q , mientras que una corriente gaseosa atraviesa el orificio de descarga impulsada por una caída de presión constante Δp . Se obtienen unos resultados especialmente satisfactorios si la distancia H entre el capilar de alimentación y el orificio de descarga se encuentra dentro de un cierto rango, entonces se forma un chorro líquido de un fluido Boger que comienza en el borde del extremo del capilar y se extiende aguas abajo en una dirección de flujo hasta lejos del extremo del capilar.

La corriente de gas succiona y arrastra el líquido Boger, lo cual reduce el diámetro del chorro hasta valores muy inferiores al del orificio de descarga. Por ejemplo el diámetro del chorro aguas abajo del extremo del capilar es enfocado por el gas circundante de modo que puede ser un 50% o inferior, 25% o inferior, 10% o inferior, o un 1% o inferior al diámetro del chorro cuando este abandona el extremo del capilar. Tanto el chorro líquido como la corriente de gas que confluye fluyen cruzando el orificio de salida. Debido al carácter reológico del líquido, este fenómeno de enfocado difiere sustancialmente del que se produce en régimen Newtoniano. En particular, los valores apropiados de la distancia capilar-orificio H son normalmente mucho mayores que sus homólogos de la configuración clásica de flow focusing. El efecto de enfocado aerodinámico puede estar confinado dentro de una región muy pequeña en comparación con la longitud total del chorro. Por lo tanto, el líquido fluye

libremente, sin interacción significativa con el ambiente circundante. Los mecanismos de inestabilidad que impiden que se alcance la emisión estacionaria de chorro (“steady jetting”) son también diferentes a los del modo Newtoniano. Los esfuerzos poliméricos estabilizan el filamento líquido, permitiendo formar chorros con números de Weber cercanos a cero.

5

La presente invención está dirigida a los largos (del orden de milímetros) chorros formados entre el extremo del capilar de alimentación y el orificio de descarga. La invención especifica condiciones apropiadas para obtener el régimen “jetting” así como los mecanismos de inestabilidad que limitan este régimen. Se revisan algunos de los candidatos a ser tales
10 mecanismos incluyendo la inestabilidad capilar [28] y el hecho de que la tensión superficial hace crecer ondas sobre la superficie del chorro hasta que finalmente pinzan la entrefase. La inestabilidad absoluta [31] así como la inestabilidad convectiva podrían impedir que el sistema alcance el modo “jetting”. Si las perturbaciones convectadas aguas abajo pinzan la entrefase antes de llegar al orificio, el efecto de succión se interrumpe. Esto provoca que la
15 eyección del filamento cese, y evita que el régimen “jetting” se recupere. Este fenómeno no se produce cuando el proceso se lleva a cabo usando un fluido Newtoniano, donde las ondas capilares crecen más allá del orificio [20].

La inestabilidad capilar no es deseable y se puede modular mediante el esfuerzo axial
20 elástico. La tensión asociada al estiramiento polimérico da como resultado un fuerte aumento de la viscosidad extensional. Esto inhibe parcialmente la inestabilidad capilar [32, 33]. El flujo de Poiseuille en el capilar de alimentación provoca un primer estiramiento de los polímeros. Si un chorro evoluciona a velocidad (diámetro) constante, entonces los polímeros se relajan a su estado de enrollamiento a distancias del extremo capilar que son
25 equivalentes al diámetro del chorro [34, 35, 36]. Sin embargo, la aceleración del chorro causada por la corriente de gas que confluye mantiene la tensión polimérica y puede incrementar la tensión polimérica cerca del orificio.

Oscilaciones laterales (“whipping”) pueden aparecer en chorros que confluyen con una
30 corriente que posee una velocidad mucho más elevada [37, 38]. En este caso, la tensión superficial tiene un efecto estabilizador, y el mecanismo de desestabilización es aerodinámico: una perturbación en la entrefase hace que el fluido que confluye se acelere a medida que pasa por una cresta, reduciendo la presión en ese punto y causando el crecimiento en tamaño de dicha cresta. Una pregunta que surge de manera natural es si el
35 “whipping” puede jugar un papel importante en la configuración fluídica. Los experimentos han demostrado que este es el caso cuando se enfocan líquidos Newtonianos dentro de una

5 tobera convergente [39], donde la corriente de gas presenta un importante impulso axial en la región de enfocado. Sin embargo, el “whipping” está confinado aguas arriba del orificio de descarga en la configuración clásica de flow focusing [20, 40]. Esto es debido a que el flujo de gas radial enfrente del orificio constituye una barrera hidrodinámica ante perturbaciones laterales.

10 La inestabilidad del chorro también puede deberse al llamado “pull-out” del filamento el cual ocurre debido al hilado de fibras [41, 42, 43] bajo tensiones axiales por encima del límite de estabilidad. Si el filamento es estirado por una fuerza de hilado suficientemente alta, puede producirse el retroceso de este con respecto al extremo del capilar de alimentación. El balance entre la fuerza de hilado y la tensión normal en el capilar determina la nueva posición del menisco en el interior del capilar. El menisco puede permanecer inmóvil en el capilar u oscilar alrededor de la posición de equilibrio [43]. Hay otros mecanismos de inestabilidad como la resonancia de estiramiento (“draw resonance”) mencionada
15 anteriormente [11] o el conocido como “melt fracture” (ruptura por fusión) [44]. La resonancia de estiramiento está vinculada a la prescripción de la velocidad del chorro en algún punto aguas abajo [45]. Esta condición no se aplica a flow focusing, y por lo tanto este fenómeno no ocurre en relación con la presente invención.

20 Aquí se proporciona información tanto de la estabilidad como de las fuerzas que caracterizan el régimen “jetting” en flow focusing de chorros viscoelásticos. El procedimiento experimental y las propiedades reológicas de los líquidos de trabajo se describen en la sección posterior de Materiales y Métodos. Los datos experimentales se presentan y analizan en la sección posterior de Resultados.

25

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la materia una explicación completa y una descripción de cómo realizar y usar la presente invención, y no tiene intención ni de limitar el alcance de lo que los inventores reconocen como su invención
30 ni se pretende indicar que los experimentos que se describen a continuación son los únicos experimentos realizados. Se ha realizado un esfuerzo para asegurar la precisión de los números utilizados (p.ej. cantidades, temperatura, etc) pero se tiene que tener en cuenta que puede haber errores o desviaciones experimentales. A menos que se indique otra cosa, las partes son partes en peso, el peso molecular es el peso molecular medio, la temperatura
35 está en grados Centígrados y la presión es o está muy cerca de la atmosférica.

MATERIALES Y MÉTODOS

La figura 2 muestra un fluido no-Newtoniano inyectado a caudal constante Q por un motor paso a paso (no se muestra) a través de un capilar de acero (A), de, por ejemplo, 3,5 cm de longitud y 200 μm de diámetro, con un extremo del capilar afilado. Dicho extremo del capilar se sitúa frente a un orificio (B) perforado en la cara superior de una celda de acero inoxidable. El orificio (B) es de, por ejemplo, 200 μm de diámetro y 500 μm de espesor. Una presión manométrica negativa Δp se aplica dentro de la celda mediante el uso de una bomba de succión (no se muestra). Un sistema de orientación de alta precisión (C) y un sistema de traslación (D) se utilizan para asegurar la correcta alineación de los elementos del flow focusing, y para establecer la distancia capilar-orificio H .

El chorro viscoelástico se forma al aire libre debido a la acción de la corriente de aire succionada a través del orificio de la celda. Se pueden adquirir imágenes digitales usando dos o más cámaras (E) con los ejes ópticos perpendiculares entre sí, y equipadas con lentes de aumentos muy diferentes. La cámara con el mayor aumento se desplaza tanto horizontal como verticalmente utilizando una plataforma de traslación triaxial (F) para enfocar parte del chorro de líquido, mientras que la otra cámara adquiere imágenes de todo el ligamento. De esta manera, el radio del chorro R (del orden de decenas de micras) y la distancia capilar-orificio H (del orden de milímetros) se pueden medir de forma simultánea. La configuración fluida se ilumina a contraluz en los dos ejes (enfrente de las dos cámaras) mediante luz blanca fría proporcionada por dos fibras ópticas (G) conectadas a fuentes de luz. Todos estos elementos se montan sobre una mesa óptica con un sistema neumático de aislamiento anti-vibración (H) para amortiguar las vibraciones procedentes del medio ambiente circundante.

Los experimentos se llevan a cabo a 24 ± 2 °C. Se coloca el capilar de alimentación a una distancia del orificio de la celda que es sustancialmente igual que diámetro del orificio. Se fija la caída de presión en $\Delta p = 250$ mbar en la corriente de aire. Un líquido, igual, no-Newtoniano se inyecta un caudal Q a través del capilar.

Tras un breve régimen transitorio, el capilar emite un filamento líquido que cruza el orificio impulsado por la corriente de aire. Se aumenta progresivamente la distancia capilar-orificio H , manteniendo Δp y Q constantes. Con el fin de alcanzar el régimen "jetting", es conveniente seguir estrictamente la secuencia anterior. Por ejemplo, si se comienza el proceso utilizando un valor H muy superior al diámetro del orificio, entonces la corriente de aire no podrá

establecer fácilmente un grado necesario de tensión elástica en el filamento líquido, dificultando por tanto la formación del chorro.

5 El procedimiento descrito anteriormente se puede repetir para diferentes caudales Q y dos soluciones poliméricas. Se pueden adquirir imágenes durante el curso del proceso. La posición de la superficie libre se puede determinar mediante el procesamiento de las imágenes con una técnica de súper-resolución a nivel sub-píxel [46].

10 Se puede examinar el comportamiento de dos soluciones de ácido poli(acrílico) (PAA) ($M_w = 18 \times 10^6$ g/mol) en agua destilada pura con concentraciones de $c = 250$ y 1000 ppm. Se pueden preparar soluciones de fluido no-Newtoniano disolviendo polímero en un solvente mediante agitación a velocidades muy bajas, a fin de evitar la rotura de las cadenas poliméricas. La dependencia de la viscosidad de cizalladura μ de la solución y primera función viscométrica Ψ_1 frente a la velocidad de cizalladura $\dot{\gamma}$ se puede medir con un
15 reómetro Physica MCR 301. Los resultados se muestran en la Figura 3.

El tiempo de relajación polimérico λ se puede medir con el reómetro extensional HAAKE CABER 1 aplicando el método de retracción lenta ("slow retraction method") [47]. Los
20 valores fueron $\lambda = 20$ y 140 ms para 250 y 1000 ppm, respectivamente. La tensión superficial γ se puede medir con el método TIFA [48]. Se puede verificar que $\gamma \sim 72$ mN/m y $\rho \simeq 997$ kg/m³ en todos los casos, es decir, estas dos propiedades no dependen significativamente de la concentración polimérica. La figura 2 muestra un chorro con $c = 1000$ ppm producido a un caudal $Q = 4,5$ ml/h.

25 El flow focusing gaseoso de los dos líquidos viscoelásticos descritos anteriormente se comporta de la siguiente manera. Cuando el capilar de alimentación se sitúa cerca del orificio de descarga, el menisco líquido se separa del borde del extremo capilar y trepa por la pared interior del capilar. El menisco o bien alcanza una posición de equilibrio en el interior del capilar u oscila alrededor de ella. Este es el fenómeno llamado "pull-out" que ha sido
30 observado en hilado de fibras [41, 42, 43]. La posición final de la línea de contacto triple está esencialmente determinada por el balance entre la fuerza de tracción originada por el flujo de Poiseuille en el capilar, y la ejercida por el chorro emitido. Una pequeña perturbación lateral hace que el chorro toque la superficie interna del capilar. Debido a la fuerte tendencia del líquido a mojar el acero, el chorro permanece en contacto con la pared mientras se
35 desliza sobre ella. El resultado es la emisión estacionaria de un chorro ("steady jetting") que atraviesa el orificio de descarga impulsado por la corriente de aire.

En la Figura 4 se muestra una secuencia de imágenes para ilustrar el fenómeno de “pull-out”. El capilar de acero se sustituye por uno hecho de sílice (transparente).

- 5 Alejando con cuidado el capilar de alimentación y el orificio de descarga, la película que fluía por el interior del capilar sale al exterior y se convierte en parte del chorro al aire libre. Este proceso continúa hasta que el extremo del capilar alcanza la posición del menisco. Es entonces cuando la línea de contacto triple ancla al borde del capilar.
- 10 Contrariamente a lo que ocurre con los líquidos Newtonianos, tanto la línea de contacto triple como la superficie libre del chorro oscilan. Este comportamiento oscilatorio está causado por un abultamiento transitorio (“swell-die effect”), que aparece de forma continua justo a la salida del capilar, probablemente estimulado por la relajación local de la tensión elástica en ese punto. El abultamiento del filamento es convectado aguas abajo, haciendo
- 15 que todo el chorro oscile.

La Figura 5 muestra la dependencia temporal del radio de la superficie libre para dos secciones del chorro. La magnitud de la oscilación aumenta con H . Hay una distancia capilar-orificio máxima en la cual la emisión se interrumpe (Figura 6). Esto ocurre porque la

20 tasa de deformación (“strain rate”) en ese caso no es lo suficientemente alta como para convectar el abultamiento de la entrefase. Entonces, el chorro continúa abultándose en la salida del capilar de alimentación, de modo que se forma una gota anclada a su borde. La gota succiona el líquido del hilo cuasi-cilíndrico que cuelga de ella. El radio del hilo disminuye mediante un régimen elastocapilar similar al que aparece en un reómetro de

25 ruptura capilar [47, 49], lo que finalmente conduce a la estructura “beads-on-a-string” y al pinzamiento de la superficie libre.

Los símbolos H_{min} y $H_{máx}$ se usan para representar las distancias capilar-orificio a las que la línea de contacto triple ancla por primera vez al borde capilar y se interrumpe la emisión de

30 chorro, respectivamente. “Steady jetting” con “pull-out” se obtiene para $H < H_{min}$, mientras que un chorro oscilante se observa para $H_{min} < H < H_{máx}$.

La Figura 7 muestra los valores de H_{min} y $H_{máx}$ correspondientes a las soluciones de PAA con $c = 250$ y 1000 ppm. Las líneas delimitan las regiones paramétricas donde los chorros

35 anclan al capilar de alimentación. No se pudieron producir chorros para $Q < 1$ ml/h. En lo

que sigue, nos centraremos en las configuraciones de chorro que tienen sus líneas de contacto ancladas al extremo del capilar de alimentación.

La Figura 8 muestra los valores experimentales del número de Reynolds $Re = \rho v_0 R_0 / \mu_0$ definido en términos del radio R_0 y la velocidad v_0 del chorro a la salida del capilar de alimentación, la densidad del líquido ρ y la viscosidad de cizalladura a velocidades de cizalladura para gradientes de velocidad pequeños ("zero-shear viscosity") μ_0 . Este último valor se obtuvo mediante la extrapolación de las curvas de la Figura 3 para $\dot{\gamma} = 0$. Como se puede observar, $Re \lesssim 10^{-2}$ y, en consecuencia, las tensiones de cizalladura son dominantes sobre la inercia del líquido. Por lo tanto, se puede asumir que la difusión radial viscosa del momento aplanará el perfil de velocidad justo a la salida del capilar, forzando al campo de velocidad de tipo Poiseuille a evolucionar hacia una distribución plana muy cerca del capilar.

La figura 8 también muestra los valores de razón de aspecto $\Lambda = R_0/H$. Filamentos líquidos esbeltos ($\Lambda \sim 10^{-2}$) se forman entre el capilar de alimentación y el orificio de descarga. Bajo estas condiciones, la ecuación 1D (o de esbeltez) de cantidad de movimiento axial proporciona una descripción exacta de la dinámica del líquido.

En la presente configuración de flow focusing, la corriente de aire se acelera en la región situada en las inmediaciones del orificio de descarga, teniendo dicha región un tamaño muy inferior al del filamento líquido. Con el fin de ilustrar esto, se llevaron a cabo simulaciones numéricas con FLUENT 6.3 del flujo laminar e incompresible de aire que cruza el orificio circular utilizado en los experimentos.

La Figura 9 muestra tanto la distribución de velocidad como la de presión manométrica a lo largo del eje del orificio en función de la distancia Z al centro del orificio. Como se puede observar, el efecto de enfocado está confinado dentro de una región de tamaño $Z/D \sim 1$, donde D es el diámetro del orificio. En esta región, la fuerza por unidad de volumen ejercida por la corriente de aire en el chorro escala como $\Delta p/D$ [50]. El tamaño de la región de enfocado es mucho más pequeño que la longitud del chorro y, por lo tanto, la mayor parte del filamento líquido fluye libremente, sin interacción significativa con el aire circundante.

La ecuación de cantidad de movimiento 1D se puede expresar en función de las siguientes magnitudes dimensionales: la densidad ρ del líquido y su tensión superficial γ , la viscosidad del solvente (agua) μ_s ($\mu_s = 10^{-3}$ kg/ms), el radio del chorro $R(z)$ y la velocidad axial $v(z)$ a lo largo del eje del chorro z , así como las distribuciones espaciales de las contribuciones

poliméricas axial $\sigma_z(z)$ y radial $\sigma_r(z)$ al esfuerzo total. Si se desprecia la fuerza aerodinámica, entonces la ecuación 1D se convierte en [37]

$$v \frac{dv}{dz} = - \frac{\gamma dC}{\rho dz} + \frac{1}{R^2} \frac{d}{dz} \left[\left(\sigma_z - \sigma_r + \frac{3\mu_s}{\rho} \frac{dv}{dz} \right) R^2 \right]$$

5 donde C es la curvatura local de la superficie libre. A fin de establecer el ranking de los términos que aparecen en la ecuación, se escalan las longitudes radiales y axiales con R_0 y H , respectivamente; la velocidad del chorro con v_0 y los esfuerzos poliméricos con el esfuerzo polimérico axial en la salida del capilar de alimentación σ_{z0} . Esta última magnitud se puede estimar como $\sigma_{z0} = \Psi_1 \dot{\gamma}^2$, donde $\Psi_1(\dot{\gamma})$ es la primera función viscométrica (Figura 3) y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalladura "efectiva" ("shear rate") que caracteriza el flujo de Poiseuille en el capilar, es decir, $\dot{\gamma} = 4Q/(\pi R_c^3)$ (R_c es el radio del capilar) [28]. La ecuación adimensional resultante es:

$$\underbrace{\hat{R}^2 \hat{v}'}_{\text{I}} = - \underbrace{We^{-1} \hat{R}^2 \hat{C}'}_{\text{II}} + \underbrace{We^{-1} Te \left[\hat{R}^2 (\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_r) \right]'}_{\text{III}} + \underbrace{3 \Lambda Re_s^{-1} \left(\hat{R}^2 \hat{v}' \right)'}_{\text{IV}}$$

Donde $\hat{R} = R/R_0$ y $\hat{v} = v/v_0$ son el radio y velocidad del chorro escalados, respectivamente; $We = \rho v_0^2 R_0 / \gamma$ es el número de Weber, $\hat{C} = CR_0$ es la curvatura local adimensional de la superficie libre, $Te = \sigma_{z0} / (\gamma / R_0)$ es el esfuerzo polimérico axial en la salida del capilar de alimentación en función de la presión capilar, $Re_s = \rho v_0 R_0 / \mu_s$ es el número de Reynolds basado en la viscosidad del solvente μ_s y $\hat{\sigma}_{r,z} = \hat{\sigma}_{r,z} / \sigma_{z0}$ es el campo de esfuerzos poliméricos escalados. Además, la prima denota la derivada $d/d\hat{z}$ con respecto a la coordenada axial escalada $\hat{z} = z/H$.

20 Las variaciones a lo largo del chorro de su radio y velocidad son del orden de R_0 y v_0 , respectivamente. Debido a la esbeltez del chorro, $C \sim 1/R$. Por lo tanto, $\hat{R} \sim \hat{v} \sim \hat{v}' \sim C' \sim 1$, y $(\hat{R}^2 \hat{v}')' \lesssim 1$. Considérese ahora el número Deborah definido como $De = 2\lambda dv/dz$. De acuerdo con, por ejemplo, el modelo Oldroyd-B [9], si $\langle De \rangle > 1$ la contribución polimérica al esfuerzo axial $\hat{\sigma}_z$ crece exponencialmente, mientras que la componente radial $\hat{\sigma}_r$ es despreciable [37]. En los experimentos se midió el número de Deborah promedio $\langle De \rangle = 2\lambda(v_1 - V_0)/H$, donde v_1 es la velocidad del chorro justo enfrente del orificio de descarga. Si $\langle De \rangle > 1$, entonces se puede suponer que $[\hat{R}^2(\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_r)]'$ crece exponencialmente a lo largo de todo el chorro.

La Figura 10 muestra los valores experimentales de los números de Weber, Reynolds, y Deborah, así como la tensión polimérica adimensional Te . Como se puede observar, We , $\Lambda Re_8^{-1} \ll 1$ en todos los casos y, en consecuencia, $II \gg I \gg IV$ en la ecuación adimensional del párrafo [0070]. Además, $\langle De \rangle > 1$ en todos los experimentos y de ahí que el término III de la ecuación citada se espera que crezca de manera exponencial aguas abajo. Se concluye que el movimiento del chorro lejos del orificio está impulsado por el gradiente del esfuerzo axial polimérico, mientras que la tensión superficial genera una fuerza de resistencia significativa. En otras palabras, el equilibrio de fuerzas se reduce aproximadamente a:

$$\hat{R}^2 \hat{C}' = Te(\hat{R}^2 \hat{\sigma}_z)'$$

Es importante destacar que se obtuvieron valores del número Weber muy pequeños en los experimentos. De hecho, chorros capilares con $We \simeq 6 \times 10^{-4}$ fueron producidos para la concentración polimérica más alta y el caudal más bajo.

Si uno compara sus energías cinética e interfacial, se puede afirmar que estos chorros cuelgan virtualmente en reposo del capilar de alimentación. Para estos números de Weber tan pequeños, se tiene que esperar que el chorro sea absolutamente inestable [31]. Esto implica que las ondas crecen y viajan tanto aguas arriba como aguas abajo sobre la superficie libre, evitando un “steady jetting”, emisión estacionaria de chorro, perfecto. Como se mencionó anteriormente, se observaron en los experimentos oscilaciones auto-sostenidas de pequeña amplitud sobre todo el dominio líquido. La inestabilidad absoluta puede contribuir en parte a la aparición de tales oscilaciones.

Cabe señalar que, contrariamente a lo que podría sucederle a los líquidos Newtonianos, esas oscilaciones no consiguen pinzar la superficie libre debido al papel estabilizador desempeñado por el esfuerzo axial polimérico no sólo en la deformación lineal, sino también en el proceso estrangulamiento no lineal.

Finalmente, se presta atención al radio R_1 del chorro viscoelástico justo enfrente del orificio. El radio del chorro disminuye con Λ (Figura 11-izquierda). Este resultado puede interpretarse en términos del número de Deborah efectivo $\langle De \rangle$ medido en los experimentos. Este parámetro también disminuye con Λ (Figura 11-derecha), lo que implica que tanto la tasa de deformación media como la viscosidad extensional (aparente) asociada al estiramiento del

polímero disminuyen también con Λ . Por lo tanto, la disipación de energía en todo el filamento líquido debe disminuir con Λ . Debido a que Δp se mantuvo constante en todos los experimentos, la inyección de energía en el chorro era esencialmente la misma en todos los casos. Entonces, se puede concluir que la energía cinética del chorro (radio) enfrente del orificio debe aumentar (disminuir) cuando razón de aspecto disminuye.

CONCLUSIONES

La invención aquí descrita muestra la producción de chorros capilares viscoelásticos de fluidos no-Newtonianos usando la configuración gaseosa de flow focusing. La naturaleza reológica del líquido altera el fenómeno de enfocado en varios aspectos importantes. Esta técnica permite formar chorros con longitudes de hasta más de un centenar de veces sus radios, y con números de Weber del orden de 10^{-4} . Aunque la región de enfocado está confinada en una pequeña región próxima al orificio de descarga, las cadenas poliméricas transmiten el efecto de succión aguas arriba a lo largo de todo el hilo líquido. De esta manera, la resistencia ofrecida por la tensión superficial es vencida a pesar del hecho de que la energía cinética es mucho más pequeña que la interfacial. El régimen de “jetting” (emisión estable de chorro) se puede alcanzar dentro de un intervalo de la distancia capilar-orificio que depende en gran medida tanto de la concentración polimérica como del caudal (ver figura 7). Para distancias por debajo de ese intervalo se encontró “pull-out” del menisco líquido, mientras que si la distancia excede el valor máximo del intervalo el chorro rompe. La consecución de un “steady jetting” (emisión estacionaria de chorro) perfecto fue un evento relativamente raro. En la mayoría de las configuraciones de chorro, se observaron importantes oscilaciones de la superficie libre.

No se examinó la ruptura del chorro que tiene lugar detrás del orificio de descarga, ya que no difiere sustancialmente del proceso ampliamente analizado en la literatura (véase, por ejemplo, [21, 37, 49, 51, 52]). Las macromoléculas en solución suprimen la formación de gotas satélite, y producen grandes esfuerzos extensionales, que conducen a la formación de ampollas (“blistering”) y estructuras “beads-on-string” (cadena de perlas).

La competencia entre la tensión superficial y los esfuerzos poliméricos es el resultado de una compleja interacción entre la reología del líquido, el caudal, y la caída de presión aplicada, así como de las restricciones geométricas.

Lo anterior ilustra simplemente los principios de la invención. Se es consciente que aquellos expertos en la materia serán capaces de imaginar realizaciones que, aunque no estén

explícitamente descritas o mostradas aquí, estén basadas en el fundamento y los principios de la invención y por lo tanto estén incluidas en su espíritu y alcance. Adicionalmente, todos los ejemplos y lenguaje condicional utilizado aquí tiene la intención principal de ayudar al lector a entender los principios de la invención y los conceptos que aportan los inventores para impulsar la materia, y su intención no es limitar la invención a los ejemplos y condiciones mostrados. Más aún, todas las declaraciones describiendo principios, aspectos y realizaciones de la invención, así como los ejemplos específicos mostrados, tienen la intención de abarcar tanto los equivalentes estructurales como los equivalentes funcionales. Adicionalmente, la intención es que esos equivalentes incluyan tanto aquellos conocidos actualmente como aquellos que se desarrollarán en el futuro, p.ej cualquier elemento desarrollado para realizar la misma función independientemente de su estructura. El alcance de la presente intención, por lo tanto, no tiene intención de estar limitado a las realizaciones incluidas en los ejemplos y descritas aquí. Es más, el alcance y espíritu de la presente invención es el que está enmarcado por las siguientes reivindicaciones.

15

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. M. Gañán-Calvo, J. M. Montanero, L. Martín-Banderas and M. Flores-Mosquera, "Building functional materials for health care and pharmacy from microfluidic principles and Flow Focusing", *Adv. Drug Delivery Rev.*, 65, 1447, 2013.
- [2] D. P. DePonte, U. Weierstall, K. Schmidt, J. Warner, D. Starodub, J. C. H. Spence, and R. B. Doak, "Gas dynamic virtual nozzle for generation of microscopic droplet streams", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 195505, 2008.
- [3] H. N. Chapman et al., "Femtosecond x-ray protein nanocrystallography", *Nature*, 470, 73, 2011.
- [4] M. Orme, Q. Liu, and R. Smith, "Molten aluminum micro-droplet formation and deposition for advanced manufacturing applications", *Aluminum Transactions*, 3, 95, 2000.
- [5] I. Cohen, H. Li, J. L. Hougland, M. Mrksich, and S. R. Nagel, "Using selective withdrawal to coat microparticles", *Science*, 292, 265, 2001.
- [6] L. Rayleigh, "On the instability of jets", *Proc. London Math. Soc.*, s1-10, 4, 1878.
- [7] A. Barrero and I. G. Loscertales, "Micro and nanoparticles via capillary flows", *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 39, 89, 2007.
- [8] D. F. James, "Boger fluids", *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 41, 129, 2009.
- [9] J. G. Oldroyd, "On the formulation of rheological equations of state", *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 200, 523, 1950.

35

- [10] Z.-M. Huanga, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", *Compos. Sci. Technol.*, 63, 2223, 2003.
- 5 [11] M. M. Denn, "Continuous drawing of liquids to form fibers", *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 12, 365, 1980.
- [12] J. R. A. Pearson and M. A. Matovich, "Spining a molten threadline. Stability", *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 8, 605, 1969.
- [13] D. Zhoua and J. J. Feng, "Selective withdrawal of polymer solutions: Experiments", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 165, 829, 2010.
- 10 [14] A. Mansour and N. Chigier, "Air-blast atomization of non-newtonian liquids", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 58, 161, 1995.
- [15] R. E. Benavides, S. C. Jana, and D. H. Reneker, "Nanofibers from scalable gas jet process", *ACS Macro Lett.*, 1, 1032, 2012.
- 15 [16] D. T. Lohkamp and J. P. Keller, "Melt-blowing die using capillary tubes", *Patente US3825379A*, 1974.
- [17] A. Zachara and Z. Lewandowski, "Mathematical modelling of pneumatic melt spinning of isotactic polypropylene. Part I. Modelling of the air jet dynamics", *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 16, 17, 2008.
- 20 [18] A. M. Gañán-Calvo, "Generation of steady liquid microthreads and micron-sized monodisperse sprays in gas streams", *Phys. Rev. Lett.*, 80, 285, 1998.
- [19] S. L. Anna, N. Bontoux, and H. A. Stone, "Formation of dispersions using flow focusing in microchannels", *Appl. Phys. Lett.*, 82, 364, 2003.
- [20] E. J. Vega, J. M. Montanero, M. A. Herrada, and A. M. Gañán-Calvo, "Global and local instability of flow focusing: The influence of the geometry", *Phys. Fluids*, 22, 064105, 2010.
- 25 [21] C. Zhou, P. Yue, and J. J. Feng, "Formation of simple and compound drops in microfluidic devices", *Phys. Fluids*, 18, 092105, 2006.
- [22] B. Steinhaus, A. Q. Shena, and R. Sureshkumar, "Dynamics of viscoelastic fluid filaments in microfluidic devices", *Phys. Fluids*, 19, 073103, 2007.
- 30 [23] E. Miller, M. Rotea, and J. P. Rothstein, "Microfluidic device incorporating closed loop feedback control for uniform and tunable production of micro-droplets", *Lab on a Chip*, 10, 1293, 2010.
- [24] W. Lee, L. M. Walker, and S. L. Anna, "Competition between viscoelasticity and surfactant dynamics in flow focusing microfluidics", *Macromol. Mater. Eng.*, 296, 203, 2011.
- 35 [25] L. Derzsi, M. Kasprzyk, J. P. Plog, and P. Garstecki, "Flow focusing with viscoelastic liquids", *Phys. Fluids*, 25, 092001, 2013.

- [26] A. Duboin, R. Middleton, F. Malloggi, F. Monti, and P. Tabeling, “Cusps, spouts and microfiber synthesis with microfluidics”, *Soft Matter*, 9, 3041, 2013.
- [27] M. S .N. Oliveira, F. T. Pinho, R. J. Poole, P. J. Oliveira, and M. A. Alves, “Purely elastic flow asymmetries in flow-focusing devices”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 160, 31, 2009.
- 5 [28] K. V. Edmond, A. B. Schofield, M. Marquez, J. P. Rothstein, and A. D. Dinsmore, “Stable jets of viscoelastic fluids and self-assembled cylindrical capsules by hydrodynamic focusing”, *Langmuir*, 22, 9052, 2006.
- [29] M. Goldin, J. Yerushalmi, R. Pfeffer, and R. Shinnar, “Breakup of a laminar capillary jet of a viscoelastic fluid”, *J. Fluid Mech.*, 38, 689, 1969.
- 10 [30] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, “Dynamics of Polymeric Liquids”, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1987.
- [31] P. Huerre and P. A. Monkewitz, “Local and global instabilities in spatially developing flows”, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 22, 473, 1990.
- [32] S. Goren and M. Gottlieb, “Surface-tension-driven breakup of viscoelastic liquid threads”, *J. Fluid Mech.*, 120, 245, 1982.
- 15 [33] A.-C. Ruo, F. Chen, C.-A. Chung, and M.-H. Chang, “Three-dimensional response of unrelaxed tension to instability of viscoelastic jets”, *J. Fluid Mech.*, 682, 558, 2011.
- [34] S. J. Gill and J. Gavis, “Tensile stress in jets of viscoelastic fluids”, *I. J. Polym. Sci.*, 20, 287, 1956.
- 20 [35] A. V. Bazilevskii, V. M. Entov, and A. N. Rozhkov, “Elastic stresses in capillary jets of dilute polymer solutions”, *Fluid Dyn.*, 2, 3, 1985.
- [36] C. Clasen, J. Bico, V. M. Entov, and G. H. McKinley, “Gobbling drops”: the jetting-dripping transition in flows of polymer solutions”, *J. Fluid Mech.*, 636, 5, 2009.
- [37] J. Eggers and E. Villermaux, “Physics of liquid jets”, *Rep. Prog. Phys.*, 71, 036601, 2008.
- 25 [38] V. M. Entov and A. L. Yarin, “The dynamics of thin liquid jets in air”, *J. Fluid Mech.*, 140, 91, 1984.
- [39] A. J. Acero, C. Ferrera, J. M. Montanero, and A. M. Gañán-Calvo, “Focusing liquid microjets with nozzles”, *J. Micromech. Microeng.*, 22, 065011, 2012.
- 30 [40] J. M. Montanero, N. Rebollo-Muñoz, M. A. Herrada, and A. M. Gañán-Calvo, “Global stability of the focusing effect of fluid jet flows”, *Phys. Rev. E*, 83, 036309, 2011.
- [41] T. Sridhar and R. K. Gupta, “Fluid detachment and slip in extensional flows”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 30, 285, 1988.
- [42] M. J .H. Bulters and H. E. H. Meijer, “Analogy between the modelling of pullout in solution spinning and the prediction of the vortex size in contraction flows”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 38, 43, 1990.
- 35

- [43] C. van der Walt, M. A. Hulsen, A. C. B. Bogaerds, H. E. H. Meijer, and M. J. H. Bulters, "Stability of fiber spinning under filament pull-out conditions", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 176, 25, 2012.
- 5 [44] V. Bertola, B. Meulenbroek, C. Wagner, C. Storm, A. Morozov, W. van Saarloos, and D. Bonn, "Experimental evidence for an intrinsic route to polymer melt fracture phenomena: a nonlinear instability of viscoelastic poiseuille flow", *Phys. Rev. Lett.*, 90, 114502, 2003.
- [45] M. Renardy. "Draw resonance revisited", *J. Phys.: Conference Series*, 64, 012016, 2007.
- 10 [46] E. J. Vega, J. M. Montanero, and C. Ferrera, "Exploring the precision of backlight optical imaging in microfluidics close to the diffraction limit", *Measurement*, 44, 1300, 2011.
- [47] L. Campo-Deaño and C. Clasen, "The slow retraction method (SRM) for the determination of ultra-short relaxation times in capillary breakup extensional rheometry experiments", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 165, 1688, 2010.
- 15 [48] M. G. Cabezas, A. Bateni, J. M. Montanero, and A. W. Neumann, "A new method of image processing in the analysis of axisymmetric drop shapes", *Colloids Surf. A*, 255, 193, 2005.
- [49] L. E. Rodd, T. P. Scott, J. J. Cooper-White, and G. H. McKinley, "Capillary break-up rheometry of low-viscosity elastic fluids", *Appl. Rheol.*, 15, 12, 2005.
- 20 [50] A. M. Gañán-Calvo, C. Ferrera, and J. M. Montanero, "Universal size and shape of viscous capillary jets: application to gas-focused microjets", *J. Fluid Mech.*, 670, 427, 2011.
- [51] Y. Cristanti and L. M. Walker, "Surface tension driven jet break up of strain-hardening polymer solutions", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 100, 9, 2001.
- 25 [52] J. J. Cooper-White, J. E. Fagan, V. Tirtaatmadja, D. R. Lester, and D. V. Boger, "Drop formation dynamics of constant low-viscosity, elastic fluids", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 106, 29, 2002.

REIVINDICACIONES

1. Un método para crear un chorro capilar elongado o filamento de un líquido viscoelástico, caracterizado por:

5 forzar un líquido viscoelástico a través de un canal de una fuente de alimentación a una velocidad que provoca que el líquido salga de la apertura de salida del canal, estando dicha apertura en el interior de una cámara presurizada;

10 forzar un gas en la cámara presurizada a salir a través de un orificio posicionado enfrente de la trayectoria del líquido viscoelástico que sale de la apertura de salida del canal, de manera que el gas fluya concéntricamente con el líquido viscoelástico que sale de la apertura de salida del canal, siendo la velocidad del gas mayor que la velocidad del líquido;

15 donde las fuerzas dinámicas que el gas ejerce sobre la superficie del líquido viscoelástico que sale de la apertura de salida del canal provocan que se forme un chorro capilar elongado o filamento del líquido, como consecuencia de que dichas fuerzas dinámicas generan como resultante global sobre el líquido viscoelástico una tensión axial mantenida a lo largo del eje del chorro, que lo estabiliza;

20 y permitir que el chorro capilar elongado o filamento salga, rodeado por el gas, de la cámara presurizada por el orificio de la cámara.

25 2. Método según la Reivindicación 1, caracterizado porque el líquido viscoelástico es un líquido Boger.

3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el número de Weber del chorro es menor que 1.

30 4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el número de Weber del chorro es menor que 1×10^{-1} .

35 5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el número de Weber del chorro es menor que 1×10^{-2} .

6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el

líquido viscoelástico es forzado a través del canal a una velocidad dentro del rango de 0,001 $\mu\text{l}/\text{seg}$ a 100 $\mu\text{l}/\text{seg}$.

5 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el gas es forzado a través del orificio de la cámara presurizada a una velocidad dentro del rango de 50 $\mu\text{l}/\text{seg}$ a 20000 $\mu\text{l}/\text{seg}$.

10 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el gas es forzado a través del orificio de la cámara presurizada a una velocidad dentro del rango de 100 $\mu\text{l}/\text{seg}$ a 500 $\mu\text{l}/\text{seg}$.

9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el canal de la fuente de alimentación es un capilar o tubo cilíndrico.

15 10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el canal de la fuente de alimentación tiene un diámetro de salida menor de 0,5 mm.

20 11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación y el orificio de salida de la cámara presurizada están situados a una distancia menor de 0,5 mm.

25 12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación tiene un diámetro menor que 0,5 mm, el orificio de salida de la cámara presurizada tiene un diámetro menor que 0,25 mm, y la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación está situada en un punto a una distancia inferior a 0,5 mm del orificio de salida de la cámara presurizada.

30 13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación tiene un diámetro en el rango de 0,1 mm a 0,5 mm, el orificio de salida de la cámara presurizada tiene un diámetro en el rango de 0,1 mm a 0,25 mm, y la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación está situada en un punto a una distancia en el rango de 0,2 a 0,5 mm del orificio de salida de la cámara presurizada.

35 14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la distancia entre la apertura de salida del canal de la fuente de alimentación y el orificio de

salida de la cámara presurizada aumenta progresivamente hasta alcanzar una distancia final máxima de 12 mm o menos.

5 15. Chorro capilar elongado o filamento de líquido viscoelástico obtenible según el método definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

16. Filamento sólido o fibra sólida obtenible según el método definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 seguido de un proceso de solidificación o cambio de fase.

10 17. Filamento sólido o fibra sólida según la reivindicación 16, caracterizado porque el proceso de solidificación o cambio de fase se lleva a cabo por evaporación de solvente, enfriamiento, curado químico, interacción química con el gas forzador, interacción química con el gas del ambiente en el que se descarga el chorro capilar, o endurecimiento por calor.

15 18. Uso del filamento o fibra según la reivindicación 17 como material textil, material para uso biomédico, quirúrgico o protésico, material para uso estructural en aplicaciones mecánicas, material para la elaboración de hilos o cables de muy elevada resistencia a rotura, como fibra de refuerzo mecánico en materiales con baja resistencia a la tracción, sustrato para uso biotecnológico, o material asociado con la telecomunicación.

FIGURA 1

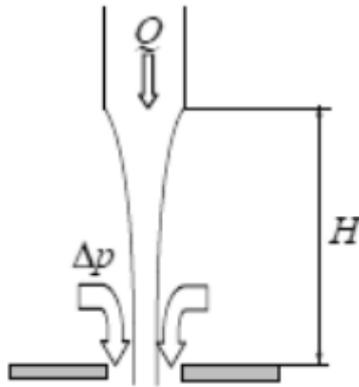


FIGURA 2

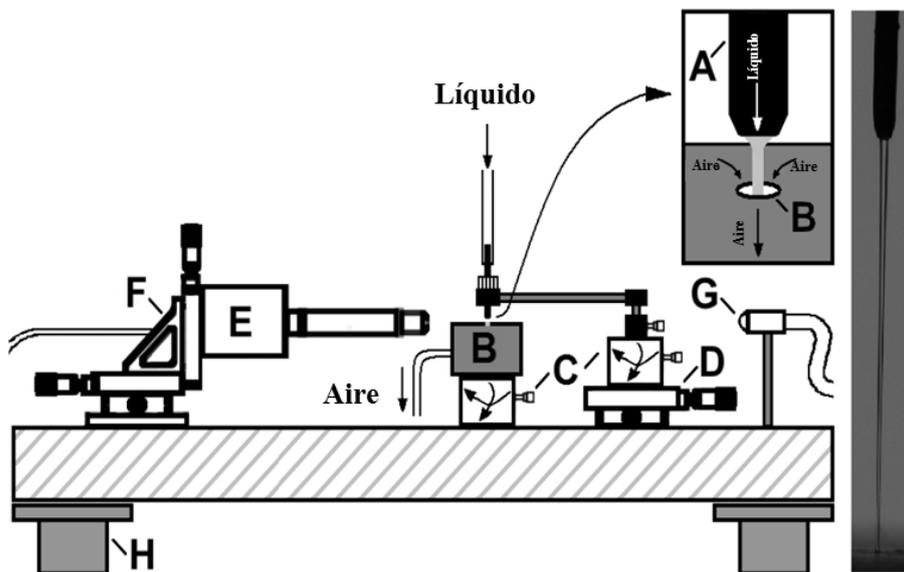


FIGURA 3

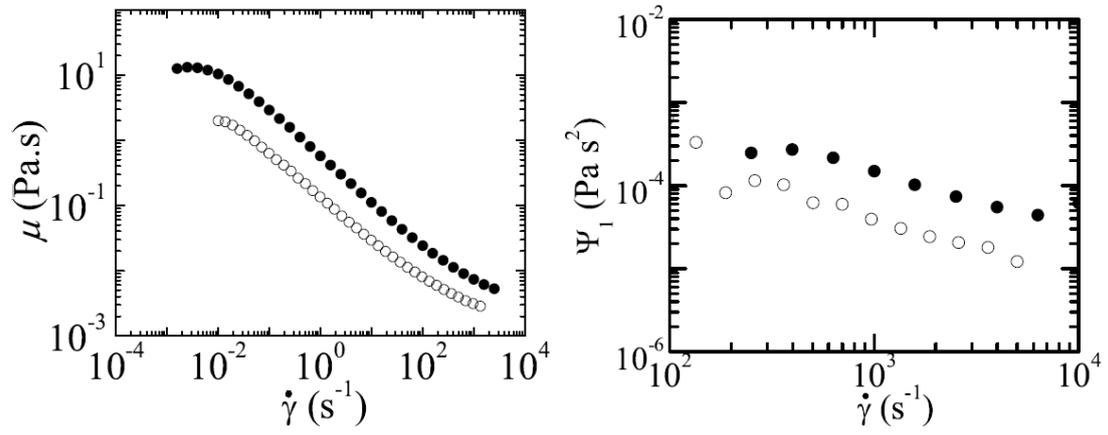


FIGURA 4

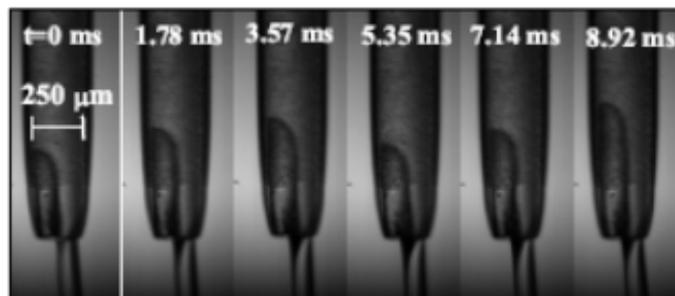


FIGURA 5

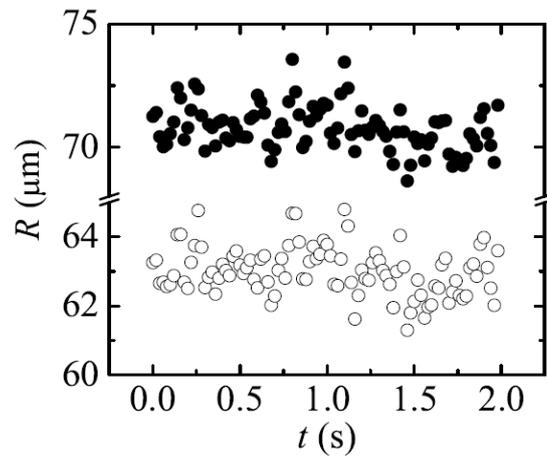


FIGURA 6

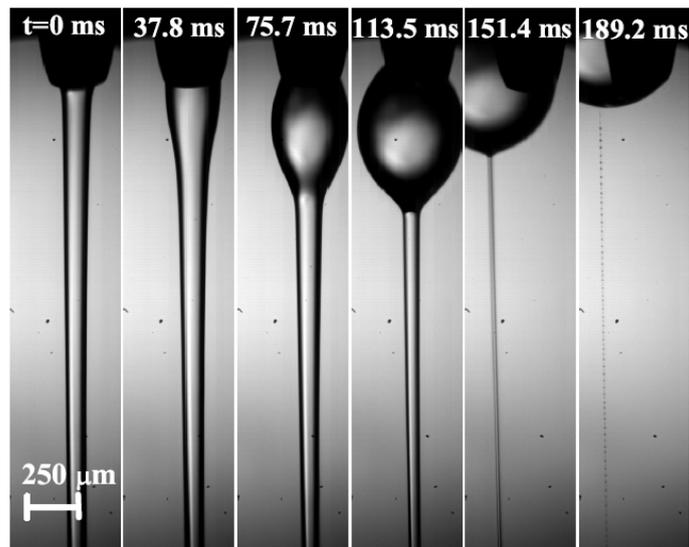


FIGURA 7

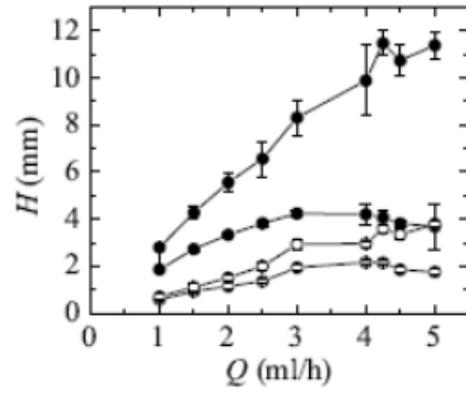


FIGURA 8

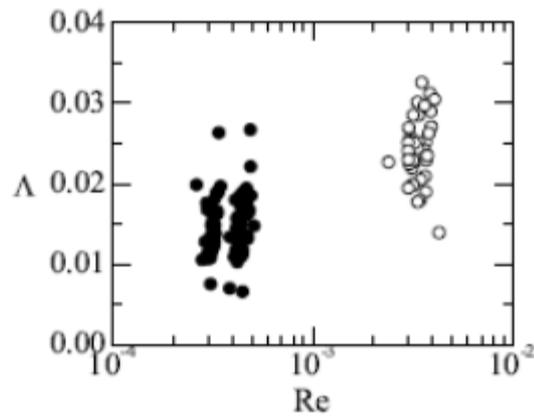


FIGURA 9

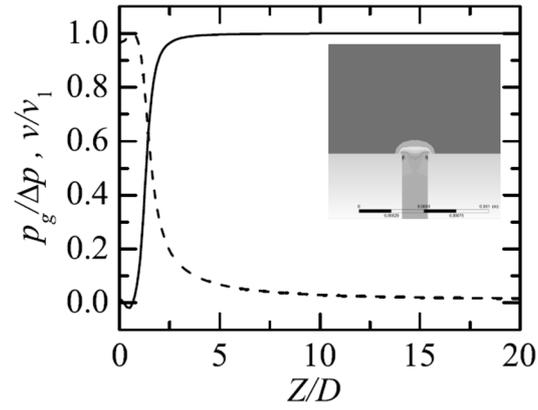


FIGURA 10

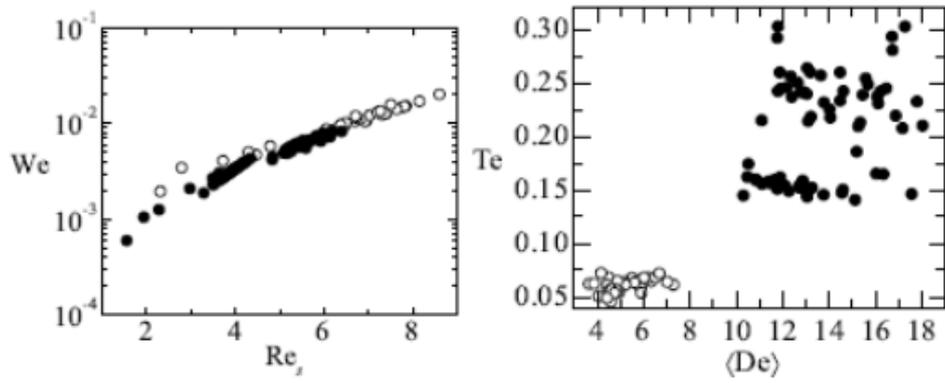


FIGURA 11

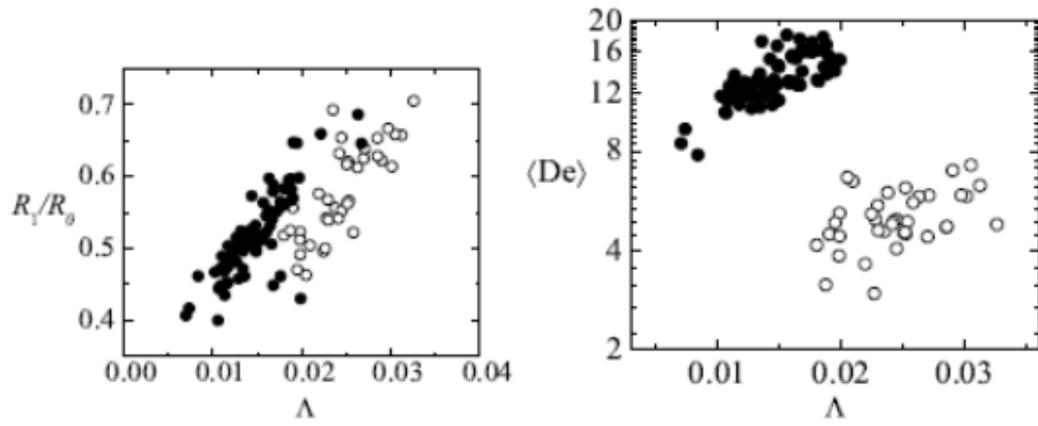


FIGURA 12

