(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 615 388**

(21) Número de solicitud: 201531603

(51) Int. CI.:

B01J 19/12 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación:

06.11.2015

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

06.06.2017

Fecha de la concesión:

09.03.2018

(45) Fecha de publicación de la concesión:

16.03.2018

(56) Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070776

(73) Titular/es:

UNIVERSIDAD DE VIGO (100.0%)
Campus de Lagoas-Marcosende, Edificio rectorado
36310 Vigo (Pontevedra) ES

(72) Inventor/es:

QUINTERO MARTÍNEZ, Félix;
PENIDE DURÁN, Joaquín;
RIVEIRO RODRÍGUEZ, Antonio;
DEL VAL GARCÍA, Jesús;
COMESAÑA PIÑEIRO, Rafael;
LUSQUIÑOS RODRÍGUEZ, Fernando y
POU SARACHO, Juan María

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

(54) Título: **PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA GENERACIÓN DE FIBRAS CONTINUAS DE DIÁMETRO NANOMÉTRICO, ASÍ COMO FIBRAS NANOMÉTRICAS GENERADAS**

(57) Resumen:

Procedimiento y dispositivo para la generación de fibras continuas de diámetro nanométrico, así como fibras nanométricas generadas.

La presente invención describe un procedimiento para la generación de fibras largas de diámetro nanométrico mediante la aplicación combinada de un chorro de gas y la radiación láser.

Las fibras nanométricas generadas por dicho procedimiento así como un dispositivo adecuado para su puesta en práctica son también objeto de esta invención.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 615 388 B1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA GENERACIÓN DE FIBRAS CONTINUAS DE DIÁMETRO NANOMÉTRICO, ASÍ COMO FIBRAS NANOMÉTRICAS GENERADAS

CAMPO DE LA TÉCNICA

La presente invención se enmarca dentro de las técnicas de procesamiento de materiales para producir nanomateriales, es decir, materiales en los que al menos una de sus dimensiones tiene escala nanométrica.

La técnica descrita en la presente invención permite producir fibras continuas y separadas cuyo diámetro se encuentra en la escala nanométrica y su longitud es indefinidamente larga.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Existe una enorme demanda de nuevos materiales con propiedades singulares que permitan introducir avances significativos en diversos campos tecnológicos. Esta demanda estimula la síntesis y aplicación de nuevos nanomateriales que satisfagan estas nuevas necesidades. De los distintos tipos de nanomateriales explorados, los materiales cuasi uni-dimensionales, tales como nanohilos y nanotubos cristalinos o nanofibras amorfas, se encuentran entre los más destacados. Ello se debe a sus notables propiedades dadas por una extraordinariamente alta relación de área superficial respecto a su volumen y sus reducidos diámetros. Además, si las nanofibras alcanzan una longitud macroscópica, pueden servir de valioso puente entre las aplicaciones macroscópicas y las propiedades nanométricas, haciendo posible una provechosa variedad de aplicaciones de los nanomateriales.

No obstante, la síntesis de nanohilos o nanofibras de elevadas longitudes y su integración en la producción sostenible de materiales funcionales sigue presentando importantes retos. Existen diversos métodos industriales para obtener fibras de vidrios inorgánicos o poliméricos con diámetros en el rango micrométrico (microfibras). Todos ellos conllevan la fusión del material precursor para que pueda ser estirado mediante una de las tres técnicas fundamentales que se enumeran a continuación: 1) el fibrado rotatorio (“*rotary fiberizing”*), que se basa en la centrifugación del precursor fundido a través de unos orificios practicados en un tambor que gira a alta velocidad; 2) el

soplado de un fundido ("*melt blowing*"), que se basa en la extrusión del material precursor fundido a través de un orificio, mientras un chorro de gas arrastra y enfría el filamento; 3) los métodos de tracción mecánica, que emplean distintas variedades de sistemas mecánicos para inducir una tensión axial en una preforma fundida que sufre una elongación uniaxial formando un filamento uniforme. Sin embargo, no es posible obtener nanofibras continuas de longitudes indefinidas con ninguno de estos métodos.

Por otro lado, el *electrospinning* o electroestirado es una técnica escalable para la producción de nanofibras con elevada productividad. Ésta es una técnica simple y eficiente que permite obtener nanofibras a partir de un material que debe estar en estado líquido. Por ello se ha utilizado para la obtención de nanofibras de polímeros. Sin embargo, la producción de nanofibras cerámicas es muy compleja con este método debido a su elevado punto de fusión. Por ello deben emplearse como precursores materiales sol-gel. Pero los resultados de este método no son siempre del todo satisfactorios: la calcinación del precursor sol-gel involucra ciertas desventajas, pues las nanofibras adquieren una elevada porosidad tras el proceso, lo que les confiere pobres propiedades mecánicas. En otros casos, las fibras se sueldan unas a otras durante el proceso de curado y calcinación, lo que produce una red ligada que no se puede separar, ordenar o tejer. Además, la incompatibilidad entre algunos compuestos químicos precursores del sol-gel restringe el rango de composiciones del producto final.

Alternativamente, la técnica de Fibrado Láser (en inglés, "*Laser Spinning"*. Nº de patente ES2223290B1) se presenta como un método efectivo para producir nanofibras cerámicas amorfas. Esta técnica supera las limitaciones de los métodos convencionales de producción de fibras de vidrio, pues permite la producción de nanofibras de diversas composiciones incluso de aquellas con un elevado punto de fusión, también de aquellas que generan un fundido frágil o que tienen una elevada tendencia a la devitrificación. Las nanofibras producidas con la técnica de *"Laser Spinning"* presentan una morfología cilíndrica, sólida y sin porosidad, separadas unas de otras, de forma que se pueden separar, ordenar y tejer. Esencialmente, la técnica de *"Laser Spinning"* consiste en la fusión de un pequeño volumen de un precursor sólido mediante un láser de alta potencia, mientras un chorro de gas supersónico es inyectado en la zona de fusión. Este chorro de gas arrastra el material fundido provocando su elongación y enfriamiento extremadamente rápidos, lo que produce las nanofibras amorfas con la misma composición del material precursor, en altas cantidades y en un tiempo muy corto. No obstante, esta técnica también presenta algunas limitaciones: las fibras producidas no tienen todas el mismo diámetro, sino que

difieren unas de otras. Por otro lado, las longitudes de las nanofibras se limitan al rango del centímetro. Además, las nanofibras que se obtienen están mezcladas con pequeñas gotas de material fundido que deben ser extraídas antes de su utilización.

Por tanto existe la necesidad en el estado de la técnica de nuevos procedimientos que permitan fabricar fibras sólidas, continuas y no porosas, de diámetro controlado en el rango nanométrico y con longitudes indefinidamente largas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de fibras sólidas, continuas y no porosas, con diámetro controlado en el rango nanométrico y con longitudes indefinidamente largas. Este método se basa en la microfusión de una preforma de material precursor con un láser de alta potencia para generar un microfilamento de material fundido. A la vez, un chorro de gas alimentado de forma coaxial al microfilamento, con una alta velocidad produce su elongación y enfriamiento.

En un primer aspecto la presente invención proporciona un procedimiento adecuado para la producción de nanofibras continuas caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una preforma de material precursor con forma elongada y desplazar longitudinalmente la preforma a una velocidad uniforme hacia una zona de procesamiento,
b) a medida que la preforma de material precursor alcanza la zona de procesamiento, manteniendo la velocidad uniforme, aplicar de forma continua radiación laser sobre la región de la preforma que está entrando en la zona de procesamiento para calentar a una temperatura adecuada de fundido, y
c) aplicar de manera continua gas de forma coaxial al fundido de material precursor y en el mismo sentido del desplazamiento,
de modo que por acción combinada del calentamiento producido por la radiación laser y la aplicación coaxial del gas se produce en la zona de procesamiento un estiramiento uniaxial del fundido de material precursor en el sentido del desplazamiento, reduciéndose así su diámetro, y
d) a medida que el fundido de material precursor de diámetro reducido sale de la zona de procesamiento, dicho fundido continúa estirándose

por la acción del gas coaxial y se enfría, solidificándose, hasta formar una nanofibra.

La ventaja de este procedimiento frente al "*melt blowing*" es que, en la presente invención, los procesos de calentamiento por el haz láser, así como el enfriamiento por el chorro de gas se producen mucho más rápidamente que en el "*melt blowing*". Debido a ello, el calentamiento se puede realizar hasta temperaturas más elevadas sin que se produzca la ruptura del flujo por efecto de las inestabilidades o las fuerzas capilares, pues los procesos de calentamiento y enfriamiento son mucho más rápidos que los flujos de ruptura. La realización del procedimiento a temperatura más elevada conlleva, además, la ventaja de que la viscosidad del filamento fluido será más baja, por tanto la elongación se produce de forma muy rápida y, por consiguiente, se puede reducir el diámetro de la preforma de material precursor en factores inferiores a 1/1000. De esta forma se pueden alcanzar diámetros nanométricos sin que se produzca la ruptura o cristalización del filamento.

En cuanto a la técnica de *"Laser Spinning"* existen notables diferencias del método de realización, configuración experimental y resultados. En primer lugar, en la técnica de *"Laser Spinning"*, el material precursor debe tener forma de placa plana y no de cilindro como en la presente invención. En la técnica de *"Laser Spinning"* la acción conjunta del haz láser y el chorro de gas producen un corte o surco en una placa sólida del material precursor. El haz láser incide de forma perpendicular sobre la placa plana de material precursor y el chorro de gas incide de forma oblicua sobre la placa, formando, a su vez, un cierto ángulo con el haz láser. En dicho método, las nanofibras se producen a partir de un pequeño volumen de material fundido generado en dicho corte o surco de la placa de material precursor. En ocasiones, ello implica un escaso aprovechamiento del material precursor y un vago control de los diámetros de las nanofibras. Por el contrario, en el procedimiento de la presente invención, uno o varios haces láser irradian desde una o varias direcciones y de forma perpendicular o ligeramente oblicua una preforma elongada (por ejemplo, cilíndrica o sustancialmente cilíndrica), que es proporcionada con una velocidad uniforme. Mientras tanto, el chorro de gas envuelve la zona de procesamiento fluyendo en dirección coaxial con el filamento fundido. De esta forma, todo el volumen de la preforma de material precursor que alcanza la zona de procesamiento es transformado en una nanofibra, por lo que el aprovechamiento del material precursor es del 100%.

Por otra parte, las fibras obtenidas mediante la técnica de *"Laser Spinning"* están acompañadas de pequeñas gotas de material fundido que es preciso extraer antes de su utilización práctica.

A modo de ejemplo, una preforma cilíndrica de sección circular de 600 micrómetros de diámetro y un metro de longitud se podría transformar en una fibra de 300 nanómetros de diámetro y 4×10^6 metros. Además, el procedimiento de la presente invención permite el control preciso del diámetro de las fibras producidas mediante la adecuada selección de los parámetros de flujo del material precursor, calentamiento por el haz láser y el régimen del chorro de gas coaxial que produce su enfriamiento y elongación.

En lo que a los resultados se refiere, esta es la única técnica conocida hasta la fecha que permite obtener nanofibras continuas de longitud indefinidamente larga de materiales con alto punto de fusión sin emplear precursores de distinta naturaleza química que el producto. En este sentido presenta una clara ventaja respecto a la técnica de *electrospinning*, dado que en la técnica de *electrospinning* deben emplearse materiales con un bajo punto de fusión o precursores químicos en forma de sol-gel. Por el contrario, en el método objeto de la presente invención, las fibras se obtienen directamente de un proceso que involucra la fusión de un material precursor con la misma composición química que el producto, por lo que no aparecen las desventajas derivadas del curado y calcinación de un precursor sol-gel.

En un segundo aspecto, la invención se dirige a las nanofibras obtenidas según el procedimiento definido que presentan un diámetro comprendido entre 1 y 900 nm y una longitud comprendida entre 1 cm y $4x10^6$ m. Tal como se ha indicado anteriormente, ventajosamente las nanofibras obtenidas por el procedimiento de la presente invención son sólidas, continuas y no porosas.

Concretamente, las nanofibras obtenidas por el procedimiento de la invención son sólidas, no porosas y continuas, además, no existen restricciones a la composición química del producto por incompatibilidades de los precursores. Otras ventajas del producto obtenido con la presente invención frente al *electrospinning* es que las fibras obtenidas están completamente separadas unas de otras y son largas y flexibles, por lo que se pueden ordenar, alinear y tejer.

En otro aspecto la presente invención proporciona un dispositivo para la producción de fibras según el procedimiento de la invención que comprende:

a) un cabezal de procesamiento que comprende:

- medios para alojar una preforma de material precursor con forma elongada y desplazarla longitudinalmente a una velocidad uniforme hacia una zona de procesamiento, y
- medios para aplicar gas de forma coaxial al material y en el mismo sentido del desplazamiento en y al salir de la zona de procesamiento; y

b) un conjunto de sistemas ópticos adecuados para focalizar radiación láser sobre el material precursor según entra en la zona de procesamiento.

Las fibras nanométricas obtenidas por medio del procedimiento objeto de la presente invención, pueden ser utilizadas para la confección de tejidos ignífugos, como refuerzo de polímeros para la fabricación de composites, como material soporte de diferentes tipos de células en ingeniería de tejidos, para la regeneración de huesos, para la regeneración de mucosas, para la regeneración de piel, para la regeneración de cartílago, o la fabricación de filtros activos bifuncionales y reciclables.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompañan como parte integrante de dicha descripción las siguientes figuras, en donde con carácter ilustrativo se han representado esquemáticamente los elementos fundamentales del montaje experimental de acuerdo con diferentes ejemplos prácticos.

En la figura 1 se representa de forma esquemática y en sección transversal, un cabezal de procesamiento (2) de un dispositivo de acuerdo con una realización de la presente invención para la inyección de gas (4) de forma coaxial (8) con el flujo de material precursor (1). Se representan también dos haces láser (6 y 7) que irradian la preforma del material precursor en la zona de procesamiento (3) desde direcciones opuestas obteniendo un microfilamento. Se muestra también esquemáticamente la reducción del diámetro de la preforma en la zona de procesamiento (5) hasta producir a la salida una fibra nanométrica continua (9).

En la figura 2 se representa de forma esquemática, en dos vistas correspondientes a planta y alzado, la configuración de los elementos ópticos necesarios para realizar el montaje experimental de un dispositivo de acuerdo con una realización de la presente invención. En el esquema, dos haces de radiación láser (10) y (11) son dirigidos hacia sendos espejos de reflexión total (12) y (13). La propagación de ambos haces (16) y

(17) es modificada por medio de sendos instrumentos ópticos idénticos (18) y (19) para lograr la irradiancia deseada sobre la preforma (14). En el esquema se muestra la preforma emergiendo del cabezal de procesamiento (15), y la zona de procesamiento irradiada por los dos haces en direcciones opuestas donde se produce la transformación de la preforma del material precursor en una fibra continua y nanométrica (20).

La figura 3 representa de forma esquemática en una vista en planta, un montaje experimental de un dispositivo de acuerdo con una realización de la presente invención en el que la zona de procesamiento es irradiada por tres haces láser idénticos (21), (22) y (23). Los tres haces se dirigen hacia la preforma (24) desde direcciones que forman un ángulo de 120º entre sí en el plano horizontal. La preforma (24) se encuentra concéntrica con el cabezal de procesamiento (25). La propagación de los tres haces (21), (22) y (23) es modificada por medio de sendos instrumentos ópticos idénticos (26), (27) y (28). La preforma del material precursor es transformada en una fibra continua y nanométrica (29).

La figura 4 representa de forma esquemática en una vista en planta, un montaje experimental de un dispositivo de acuerdo con una realización de la presente invención en el que la zona de procesamiento es irradiada por cuatro haces láser idénticos (30), (31), (32) y (33) que forman un ángulo de 90° entre sí en el plano horizontal. Las radiaciones láser se dirigen hacia la preforma (34) que se sitúa concéntrica al cabezal de procesamiento (35). La propagación de los cuatro haces (30), (31), (32) y (33) es modificada por medio de sendos instrumentos ópticos idénticos (36), (37), (38) y (39). La preforma del material precursor es transformada en una fibra continua y nanométrica (40).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN.

Procedimiento

La presente invención proporciona un procedimiento adecuado para la producción de nanofibras continuas de longitud indefinidamente larga caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una preforma de material precursor con forma elongada y desplazar longitudinalmente la preforma a una velocidad uniforme hacia una zona de procesamiento,

b) a medida que la preforma de material precursor alcanza la zona de procesamiento, manteniendo la velocidad uniforme, aplicar de forma continua radiación laser sobre la región de la preforma que está entrando en la zona de procesamiento para calentar a una temperatura adecuada de fundido, y

c) aplicar de manera continua gas de forma coaxial al fundido de material precursor y en el mismo sentido del desplazamiento,
de modo que por acción combinada del calentamiento producido por la radiación laser y la aplicación coaxial del gas se produce en la zona de procesamiento un estiramiento uniaxial del fundido de material precursor en el sentido del desplazamiento, reduciéndose así su diámetro, y

d) a medida que el fundido de material precursor de diámetro reducido sale de la zona de procesamiento, dicho fundido continúa estirándose por la acción del gas coaxial y se enfría, solidificándose, hasta formar una nanofibra.

El material precursor, en el contexto de la presente invención, es preferentemente un vidrio inorgánico, un polímero, un material cerámico, un metal o un óxido metálico, cuyo comportamiento reológico varíe con la temperatura de tal forma que, al ser calentado por la radiación láser alcance una relación adecuada entre su viscosidad y su tensión superficial. En una realización particular, el material precursor se selecciona del grupo que consiste en sílice, vidrio base fosfato, y polímeros como ácido poliláctico (PLA) o policaprolactona (PCL). En una realización más particular, el material precursor es sílice. La viscosidad óptima para favorecer el estiramiento de la preforma de material precursor hasta una fibra nanométrica depende de las propiedades de cada material precursor. Dicha viscosidad óptima será suficientemente reducida para permitir un rápido flujo de elongación uniaxial de la preforma por efecto del arrastre del gas de proceso. Al mismo tiempo, la viscosidad se debe mantener lo suficientemente elevada como para que la tensión superficial no provoque la ruptura del filamento por la acción de las fuerzas capilares.

El material precursor puede estar en estado líquido, semi-sólido o sólido. En una realización preferida, el material precursor se encuentra en estado sólido o semi-sólido. No obstante, el material precursor también puede proporcionarse completamente fundido, y entonces se considera un líquido.

El material precursor presenta una forma elongada. En el contexto de la presente invención por “forma elongada” se entiende la forma alargada en la que una dimensión es superior a las otras dos dimensiones. Dicha forma elongada puede presentar por ejemplo una sección circular, triangular, elíptica, cuadrada, rectangular o de cualquier otro polígono. En una realización particular, la preforma del material precursor presenta una forma sustancialmente cilíndrica o sustancialmente prismática rectangular.

En una realización particular, la preforma de material precursor es un cilindro con una sección circular que presenta un diámetro comprendido entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 10 mm, preferiblemente entre aproximadamente 5 µm y aproximadamente 5 mm, más preferiblemente entre aproximadamente 10 µm y aproximadamente 1 mm. En una realización preferida el diámetro de la sección está comprendido entre aproximadamente 100 µm y aproximadamente 700 µm, preferiblemente entre aproximadamente 200 µm y aproximadamente 600 µm, más preferiblemente entre aproximadamente 300 µm y aproximadamente 600 µm. En una realización preferida, la preforma de material precursor es un cilindro con una sección circular que presenta un diámetro de aproximadamente 600 µm. En otra realización preferida, el material precursor es un cilindro de sílice con una sección circular que presenta un diámetro de aproximadamente 600 µm.

La preforma de material precursor se proporciona o alimenta a una velocidad uniforme a la zona de procesamiento. En el contexto de la presente invención por velocidad uniforme se entiende una velocidad que se mantiene constante en todo el proceso. En una realización particular la velocidad uniforme a la que se proporciona la preforma está comprendida entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 100 µm/s, preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 50 µm/s, más preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 µm/s. En una realización preferida, la velocidad uniforme a la que se proporciona la preforma es de aproximadamente 1 µm/s.

A medida que la preforma de material precursor alcanza la zona de procesamiento, manteniendo la velocidad uniforme, aplicar de forma continua radiación laser sobre la región de la preforma que está entrando en la zona de procesamiento para calentar a una temperatura adecuada de fundido, obteniéndose un fundido de volumen micrométrico. En una realización particular, el material precursor es fundido y/o calentado en un volumen micrométrico comprendido entre 10 y 900 micrómetros cúbicos, preferiblemente en un volumen micrométrico comprendido entre 100 y 800

micrómetros cúbicos, más preferiblemente entre 200 y 600 micrómetros cúbicos, incluso más preferentemente entre 300 y 500 micrómetros cúbicos.

En una realización particular, en la etapa b) del procedimiento de la invención se emplea un láser de alta potencia para fundir y/o elevar la temperatura del material precursor. Preferiblemente, la radiación láser se genera de una fuente láser seleccionada de Nd:YAG, Nd:vidrio, Nd:vanadato, Er:YAG, Yb:YAG, Tm:YAG, diodo, fibra, disco, CO_2, CO, HeCd, de vapor de cobre, de Iodo, de Argón, de Kripton y láseres químicos (HF, DF). Preferiblemente, la potencia de la fuente laser es de al menos 300 W. En una realización preferida el equipo láser empleado es un láser de CO_2 (λ=10,6 μm) que emite un flujo radiante de 950W.

La radiación del láser incide sobre el material precursor desde una o varias direcciones para que sea absorbida en el material precursor de manera uniforme respecto al eje de simetría del material precursor. En una realización particular, la radiación láser de la etapa b) proviene de dos haces láser. Preferentemente, los dos haces láser son idénticos. En una realización preferida los dos haces láser se encuentran enfrentados uno a otro formando un ángulo de aproximadamente 180º. Más preferentemente, la radiación láser de la etapa b) del procedimiento proviene de dos haces láser idénticos enfrentados uno a otro formando un ángulo de aproximadamente 180º. En la figura 1 se representa de forma esquemática un cabezal de procesamiento para llevar a cabo el procedimiento de la invención donde dos haces láser irradian la preforma del material precursor en la zona de procesamiento desde direcciones opuestas. Asimismo, en la figura 2 se representa de forma esquemática la zona de procesamiento siendo irradiada por dos haces en direcciones opuestas.

En una realización alternativa, la radiación láser de la etapa b) proviene de tres haces láser. Preferentemente, los tres haces láser son idénticos. En una realización preferida los tres haces láser se encuentran formando un ángulo entre sí de aproximadamente 120º. Más preferentemente, la radiación láser de la etapa b) proviene de tres haces láser idénticos formando un ángulo entre sí de aproximadamente 120º. En la figura 3 se representa de forma esquemática la zona de procesamiento siendo irradiada por tres haces láser idénticos.

En una realización alternativa, la radiación láser de la etapa b) proviene de cuatro haces láser. Preferentemente, los cuatro haces láser son idénticos. En una realización preferida los cuatro haces láser se encuentran formando un ángulo entre sí de aproximadamente 90º. Más preferentemente, la radiación láser de la etapa b) proviene de cuatro haces láser idénticos formando un ángulo entre sí de aproximadamente 90º.

En la figura 4 se representa de forma esquemática la zona de procesamiento siendo irradiada por cuatro haces láser idénticos.

La absorción de la radiación láser por el material precursor provoca la fusión extremadamente rápida del material precursor sólido o semi-sólido a una temperatura por encima del punto de fusión o transición vítrea, o bien el calentamiento del material precursor si éste ya se encuentra en estado líquido.

Según la etapa c) del procedimiento de la invención, se aplica de manera continua un chorro de gas de forma coaxial al fundido de material precursor y en el mismo sentido del desplazamiento. El chorro de gas es alimentado coaxialmente a una elevada velocidad, que puede ser supersónica y típicamente está comprendida entre aproximadamente 300 y aproximadamente 900 m/s, como por ejemplo aproximadamente 515 m/s, lo que equivale a 1,5 veces la velocidad del sonido. La acción combinada del calentamiento producido por la radiación laser y la aplicación coaxial del gas se produce en la zona de procesamiento un estiramiento uniaxial del fundido de material precursor en el sentido del desplazamiento, reduciéndose así su diámetro hasta obtener un microfilamento de material precursor fundido. Adicionalmente, se puede aplicar una fuerza para favorecer la formación del microfilamento. En el contexto de la presente invención, la fuerza ejercida sobre el material precursor es generalmente la fuerza de la gravedad o una fuerza externa de tracción.

En la etapa d) del procedimiento de la invención, el microfilamento de material fundido obtenido en la etapa c), a medida que sale de la zona de procesamiento, se sigue estirando de forma continua por acción del gas coaxial que envuelve todo su perímetro. El chorro de gas a alta velocidad produce una rápida elongación y, al haber salido de la zona de acción de la radiación laser, el material fundido se enfría y se forma una fibra sólida, continua y de tamaño nanométrico. El enfriamiento de la fibra obtenida se realiza por convección de calor del flujo de gas a alta velocidad sobre la superficie de la nanofibra.

En una realización particular, el suministro continuo del flujo de material precursor a la zona de procesamiento, junto con el calentamiento continuo y uniforme del mismo por el haz láser, y el flujo continuo del chorro de gas coaxial, todos ellos en la relación adecuada, establecen un régimen estacionario en el proceso de calentamiento, elongación y enfriamiento. Este régimen estacionario en la zona de procesamiento conlleva la transformación de forma continuada de la preforma del material precursor

en una fibra de diámetro nanométrico con una longitud indefinida, sólo limitada por la duración del proceso y su velocidad.

Nanofibras

En otro aspecto, la invención se dirige a la nanofibra obtenida según el procedimiento de la invención. En una realización particular, la nanofibra obtenida según el procedimiento de la invención presenta un diámetro nanométrico, por ejemplo un diámetro comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 900 nm, y una longitud "indefinidamente larga", por ejemplo una longitud comprendida entre aproximadamente 1 cm y aproximadamente $4x10^6$ m. Según realizaciones particulares, la nanofibra obtenida según el procedimiento de la invención presenta un diámetro de desde aproximadamente 1, 50 ó 100 nm hasta aproximadamente 700, 500 ó 300 nm. En una realización particular, el diámetro es de aproximadamente 300 nm. Según realizaciones particulares, la nanofibra obtenida según el procedimiento de la invención presenta una longitud de desde aproximadamente 1, 100 ó 1000 cm hasta aproximadamente 5, 10, 100 ó 1000 m. Preferiblemente la nanofibra obtenida según el procedimiento de la invención presenta un diámetro comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 500 nm y una longitud comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5 m.

De manera ventajosa, las nanofibras obtenidas por el procedimiento de la presente invención son sólidas, continuas y no porosas.

Dispositivo

La presente invención proporciona un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de la invención para la producción de fibras continuas. Así, en un aspecto particular la invención se refiere al dispositivo para la producción de fibras según el procedimiento de la invención, que comprende:

a) un cabezal de procesamiento que comprende:
   - medios para alojar una preforma de material precursor con forma elongada y desplazarla longitudinalmente a una velocidad uniforme hacia una zona de procesamiento, y

- medios para aplicar gas de forma coaxial al material y en el mismo sentido del desplazamiento en y al salir de la zona de procesamiento; y

b) un conjunto de sistemas ópticos adecuados para focalizar radiación láser sobre el material precursor según entra en la zona de procesamiento.

El cabezal de procesamiento del dispositivo de la presente invención permite alojar al material precursor y trasladarlo hacia la zona de procesamiento donde tiene lugar la radiación láser sobre el material precursor. Además, el cabezal de procesamiento permite la inyección del gas de proceso de forma coaxial con el flujo de material precursor. En una realización particular el cabezal de procesamiento contiene un conducto anular por donde fluye el gas de proceso de forma coaxial al microfilamento envolviéndolo en todo su perímetro. El chorro de gas a alta velocidad produce una rápida elongación y enfriamiento del material fundido formando una fibra sólida, continua y de tamaño nanométrico.

En una realización particular, el dispositivo de la invención contiene un conjunto de sistemas ópticos que focalizan al menos una radiación láser sobre el material precursor, preferiblemente dos radiaciones láser, más preferiblemente tres radiaciones láser. Preferiblemente, el conjunto de sistemas ópticos está formado por espejos orientados para dirigir la radiación láser a la zona de procesamiento.

La radiación láser puede provenir de cualquier equipo láser que genere una radiación con una longitud de onda adecuada para que sea absorbida y transformada en calor en el material precursor y con una potencia de emisión lo suficientemente grande como para producir el calentamiento de la preforma durante todo el proceso de elongación. En función de los materiales a procesar se seleccionará la longitud de onda adecuada y el modo de funcionamiento (continuo o pulsado). Así, en una realización particular la radiación láser en el dispositivo de la invención será continua o pulsada.

En una realización particular, la radiación laser del dispositivo de la invención se selecciona de Nd:YAG, Nd:vidrio, Nd:vanadato, Er:YAG, Yb:YAG, Tm:YAG, diodo, fibra, disco, CO_2, CO, HeCd, de vapor de cobre, de Iodo, de Argón, de Kripton o láseres químicos (HF, DF).

La figura 1 muestra un cabezal de procesamiento adecuado para el dispositivo de la presente invención. El material precursor (1) se alimenta de forma continua en un

conducto en el interior del cabezal de procesamiento (2). El material precursor se suministra en forma de un cilindro sólido o fundido con una velocidad de flujo controlada con precisión mediante un sistema de alimentación no descrito ni mostrado en el esquema. El cabezal de procesamiento guía la preforma del material precursor hacia la zona de procesamiento (3) manteniendo su posición coaxial alineada con el eje del cabezal (8) y limitando sus oscilaciones. Al mismo tiempo, el gas de proceso se inyecta, desde la parte trasera del cabezal de procesamiento, en un conducto anular (4) coaxial con el conducto del material precursor y que lo envuelve completamente. Dicho conducto es diseñado para realizar la expansión del gas hasta alcanzar una elevada velocidad de flujo que puede ser supersónica y que forme un chorro con bajas turbulencias a la salida del cabezal de procesamiento (5). El flujo del gas de proceso es diseñado para envolver la preforma en la zona de procesamiento produciendo un efecto de arrastre y enfriamiento muy rápidos por efecto de las elevadas fricción y convección de calor del flujo de gas a alta velocidad sobre la superficie de la preforma.

En una realización particular, en el dispositivo de la invención la radiación láser proviene de dos haces láser idénticos, mas preferiblemente los dos haces láser idénticos están enfrentados uno a otro formando un ángulo de aproximadamente 180º. Preferentemente, los dos haces láser (6) y (7) con el mismo flujo radiante y la misma distribución de irradiancia de la radiación láser en sus respectivas secciones transversales, inciden sobre la preforma en la zona de procesamiento desde direcciones diametralmente opuestas. Ambos haces son dirigidos debidamente sobre la preforma del material precursor para producir una distribución de irradiancia simétrica respecto al plano medio que contiene el eje (8) y es transversal al plano de incidencia de ambos haces. La distribución de irradiancia de ambos haces sobre la preforma es ajustada mediante el conjunto de sistemas ópticos del dispositivo de la invención para lograr el calentamiento de la preforma en la zona de procesamiento. Bajo la acción combinada del calentamiento producido por los dos haces láser (6) y (7) y del arrastre producido por el chorro de gas coaxial (5), la preforma sufre una rápida elongación uniaxial en la dirección del eje (8). De esta forma se reduce su diámetro de forma continua en la zona de procesamiento (3) hasta generarse un filamento nanométrico continuo (9). Así mismo, el rápido enfriamiento que sufre este filamento en cuanto sale de la zona irradiada por los haces láser solidifica el filamento fluido formando una fibra nanométrica densa y continua.

En la figura 2 se muestra un ejemplo de montaje de los elementos ópticos necesarios para producir una distribución adecuada de la irradiancia de los haces láser en la zona de procesamiento para lograr la estabilidad del proceso. Dos haces de radiación láser

(10) y (11) con la misma longitud de onda, el mismo flujo radiante y la misma distribución transversal de irradiancia se dirigen hacia sendos espejos de reflexión total (12) y (13). Dichos espejos se emplean para facilitar el alineado de ambos haces de manera que incidan desde direcciones opuestas en la preforma del material precursor (14) y de forma simétrica respecto al eje de la misma. En este esquema se muestra la preforma emergiendo del cabezal de procesamiento (15). La propagación de ambos haces (16) y (17) es modificada por medio de sendos instrumentos ópticos idénticos (18) y (19) para lograr que la distribución de irradiancia en la zona de procesamiento sea la adecuada. Ambos instrumentos ópticos están constituidos por una combinación de lentes convergentes y/o divergentes, esféricas y/o cilíndricas situadas de tal forma que se logre la distribución de irradiancia deseada sobre la preforma (14). El calentamiento generado por la absorción de la radiación de los haces láser en el material precursor, combinado con la fricción y enfriamiento provocados por el flujo del gas de proceso (no representado en este esquema), producen la transformación de la preforma del material precursor en una fibra continua y nanométrica (20).

En una realización particular, en el dispositivo de la invención la radiación láser proviene de tres haces láser idénticos formando un ángulo entre sí de aproximadamente 120º. Como alternativa a la configuración anterior, la figura 3 representa de forma esquemática en una vista en planta, un montaje experimental en el que la zona de procesamiento es irradiada por tres haces láser idénticos. Tres haces de radiación láser (21), (22) y (23) con la misma longitud de onda, el mismo flujo radiante y la misma distribución transversal de irradiancia se dirigen hacia la preforma (24) desde direcciones que forman un ángulo de 120° entre sí en el plano horizontal, como muestra la figura. De esta forma se consigue una distribución de irradiancia en la sección transversal de la preforma más homogénea que con la configuración anterior de dos haces. En este esquema se muestra la preforma concéntrica con el cabezal de procesamiento (25). La propagación de los tres haces (21), (22) y (23) es modificada por medio de sendos instrumentos ópticos idénticos (26), (27) y (28) para lograr que la distribución de irradiancia en la zona de procesamiento sea la adecuada. Dichos instrumentos ópticos están constituidos por una combinación de lentes convergentes y/o divergentes, esféricas y/o cilíndricas situadas de tal forma que se logre la distribución de irradiancia deseada sobre la preforma (24). El calentamiento generado por la absorción de la radiación de los haces láser en el material precursor, combinado con la fricción y enfriamiento provocados por el flujo del gas de proceso (no representado en este esquema), producen la transformación de la preforma del material precursor en una fibra continua y nanométrica (29).

En otra realización particular, en el dispositivo de la invención la radiación láser proviene de cuatro haces láser idénticos formando un ángulo entre sí de aproximadamente 90º. La figura 4 representa de forma esquemática en una vista en planta, otra configuración alternativa en la que la zona de procesamiento es irradiada por cuatro haces láser idénticos. Cuatro haces de radiación láser (30), (31), (32) y (33) con la misma longitud de onda, el mismo flujo radiante y la misma distribución transversal de irradiancia se dirigen hacia la preforma (34) desde direcciones que forman un ángulo de 90° entre sí en el plano horizontal, como muestra la figura. De esta forma se consigue una distribución de irradiancia en la sección transversal de la preforma más homogénea que con las configuraciones anterior de dos y tres haces. En este esquema se muestra la preforma concéntrica con el cabezal de procesamiento (35). La propagación de los cuatro haces (30), (31), (32) y (33) es modificada por medio de sendos instrumentos ópticos idénticos (36), (37), (38) y (39) para lograr que la distribución de irradiancia en la zona de procesamiento sea la adecuada. Dichos instrumentos ópticos están constituidos por una combinación de lentes convergentes y/o divergentes, esféricas y/o cilíndricas situadas de tal forma que se logre la distribución de irradiancia deseada sobre la preforma (34). El calentamiento generado por la absorción de la radiación de los haces láser en el material precursor, combinado con la fricción y enfriamiento provocados por el flujo del gas de proceso (no representado en este esquema), producen la transformación de la preforma del material precursor en una fibra continua y nanométrica (40).

En una realización particular, el dispositivo además comprende una fuente de radiación láser, preferiblemente dos fuentes de radiación láser. Más preferiblemente, tres o cuatro fuentes de radiación láser.

Tal como se usa en el presente documento, el término “aproximadamente” significa una ligera variación del valor especificado, preferiblemente dentro del 10 por ciento del valor especificado. No obstante, el término “aproximadamente” puede significar una tolerancia mayor de la variación dependiendo por ejemplo de la técnica experimental usada. Un experto en la técnica entiende dichas variaciones de un valor especificado y están dentro del contexto de la presente invención. Además, para proporcionar una descripción más concisa, algunas de las expresiones cuantitativas facilitadas en el presente documento no se cualifican con el término “aproximadamente”. Se entiende que, tanto si se usa explícitamente el término “aproximadamente” como si no, se pretende que todas las cantidades facilitadas en el presente documento se refieren al valor real dado, y también se pretende que se refieran a la aproximación a tal valor dado que se deduciría razonablemente basándose en la experiencia habitual en la

técnica, incluyendo equivalentes y aproximaciones debido a las condiciones experimentales y/o de medición para tal valor dado.

EJEMPLO

Se han producido nanofibras continuas de sílice pura con longitud indefinidamente larga, cuya sección transversal es cilíndrica y de diámetro uniforme de 300 nanómetros, a razón de 4 m/s. El material precursor fue una preforma cilíndrica de sílice pura de 600 micrómetros de diámetro que fue alimentada en la zona de procesamiento a razón de 1 µm/s. Se empleó un cabezal de procesamiento con un conducto para el gas de proceso diseñado para realizar su expansión hasta obtener un flujo supersónico de, aproximadamente, Mach 1,5. El gas de proceso es aire comprimido suministrado a una presión manométrica de 300 kPa. El equipo láser empleado fue un láser de CO_2 (λ = 10,6 µm) emitiendo en modo continuo un haz con un flujo radiante de 950 W con una distribución de irradiancia de forma gaussiana. Dicho haz se dividió en dos haces de idéntico flujo radiante, 475 W cada uno. Cada haz fue dirigido hacia la zona de procesamiento mediante sendos espejos de cobre con un ángulo de 160° entre ellos en el lado de la entrada de material precursor. Antes de incidir en la zona de procesamiento, cada haz fue transformado por sendos instrumentos ópticos idénticos formados, cada uno, por una lente esférica y otra cilíndrica. Dichos instrumentos ópticos produjeron una distribución de la radiación de cada haz en una sección aproximadamente elíptica de ejes de 30 mm y 2 mm centrada sobre la zona de procesamiento, de tal forma que la dirección del lado mayor de dicha elipse coincidía con la dirección del eje de la preforma.

Una vez descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como la forma de llevarla a la práctica, sólo queda añadir que en su conjunto y partes que la componen es posible introducir cambios de forma, materiales y de disposición siempre y cuando dichas alteraciones no varíen sustancialmente dicha invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una nanofibra continua caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
   a) proporcionar una preforma de material precursor con forma elongada y desplazar longitudinalmente la preforma a una velocidad uniforme hacia una zona de procesamiento,
   b) a medida que la preforma de material precursor alcanza la zona de procesamiento, manteniendo la velocidad uniforme, aplicar de forma continua radiación laser sobre la región de la preforma que está entrando en la zona de procesamiento para calentar a una temperatura adecuada de fundido, y
   c) aplicar de manera continua gas de forma coaxial al fundido de material precursor y en el mismo sentido del desplazamiento,
   de modo que por acción combinada del calentamiento producido por la radiación laser y la aplicación coaxial del gas se produce en la zona de procesamiento un estiramiento uniaxial del fundido de material precursor en el sentido del desplazamiento, reduciéndose así su diámetro, y
   d) a medida que el fundido de material precursor de diámetro reducido sale de la zona de procesamiento, dicho fundido continúa estirándose por la acción del gas coaxial y se enfría, solidificándose, hasta formar una nanofibra.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la radiación láser de la etapa b) proviene de dos haces láser idénticos enfrentados uno a otro formando un ángulo de aproximadamente 180º.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la radiación láser de la etapa b) proviene de tres haces láser idénticos formando un ángulo entre sí de aproximadamente 120º.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la radiación láser de la etapa b) proviene de cuatro haces láser idénticos formando un ángulo entre sí de aproximadamente 90º.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material precursor se selecciona del grupo que consiste en un vidrio inorgánico, un polímero, un material cerámico, un metal y un óxido metálico.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fuente láser empleada para generar la radiación láser se selecciona entre Nd:YAG, Nd:vidrio, Nd:vanadato, Er:YAG, Yb:YAG, Tm:YAG, diodo, fibra, disco, CO_2, CO, HeCd, de vapor de cobre, de Iodo, de Argón, de Kripton o láseres químicos (HF, DF).

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el gas coaxial se aplica a una velocidad comprendida entre 300 y 900 m/s.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la preforma material precursor es un cilindro de sílice con una sección circular que presenta un diámetro de 600 µm.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la velocidad de desplazamiento de la preforma hacia la zona de procesamiento está comprendida entre 0,01 y100 µm/s.

10. Nanofibra obtenida según el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores que presenta un diámetro comprendido entre 1 y 900 nm, y una longitud comprendida entre 1 cm y $4x10^6$ m.

11. Nanofibra según la reivindicación 10, que presenta un diámetro comprendido entre 1 y 500 nm, y una longitud comprendida entre 1 y 5 m.

12. Dispositivo para la producción de fibras según el procedimiento definido en las reivindicaciones 1 a 6 que comprende:
    a) un cabezal de procesamiento que comprende:
        - medios para alojar una preforma de material precursor con forma elongada y desplazarla longitudinalmente a una velocidad uniforme hacia una zona de procesamiento, y

- medios para aplicar gas de forma coaxial al material y en el mismo sentido del desplazamiento en y al salir de la zona de procesamiento; y

b) un conjunto de sistemas ópticos adecuados para focalizar radiación láser sobre el material precursor según entra en la zona de procesamiento.

13. Dispositivo según la reivindicación 12 en donde la radiación láser proviene de dos haces láser idénticos enfrentados uno a otro formando un ángulo de aproximadamente 180º.

14. Dispositivo según la reivindicación 12, en donde la radiación láser proviene de tres haces láser idénticos formando un ángulo entre sí de aproximadamente 120º.

15. Dispositivo según la reivindicación 12, en donde la radiación láser proviene de cuatro haces láser idénticos formando un ángulo entre sí de aproximadamente 90º.

16. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 12-15, en donde la radiación láser se genera de una fuente láser seleccionada de Nd:YAG, Nd:vidrio, Nd:vanadato, Er:YAG, Yb:YAG, Tm:YAG, diodo, fibra, disco, CO_2, CO, HeCd, de vapor de cobre, de Iodo, de Argón, de Kripton y láseres químicos (HF, DF).

17. Uso de la nanofibra según las reivindicaciones 10 y 11 para la confección de tejidos ignífugos.

18. Uso de la nanofibra según las reivindicaciones 10 y 11 como refuerzo de polímeros para la fabricación de composites.

19. Uso de la nanofibra según las reivindicaciones 10 y 11 para la regeneración de huesos.

20. Uso de la nanofibra según las reivindicaciones 10 y 11 para la fabricación de filtros activos bifuncionales y reciclables.

21. Uso de la nanofibra según las reivindicaciones 10 y 11 como material soporte de diferentes tipos de células en ingeniería de tejidos.

22. Uso de la nanofibra según las reivindicaciones 10 y 11 para la regeneración de mucosas.

23. Uso de la nanofibra según las reivindicaciones 10 y 11 para la regeneración de piel.

24. Uso de la nanofibra según las reivindicaciones 10 y 11 para la regeneración de cartílago.

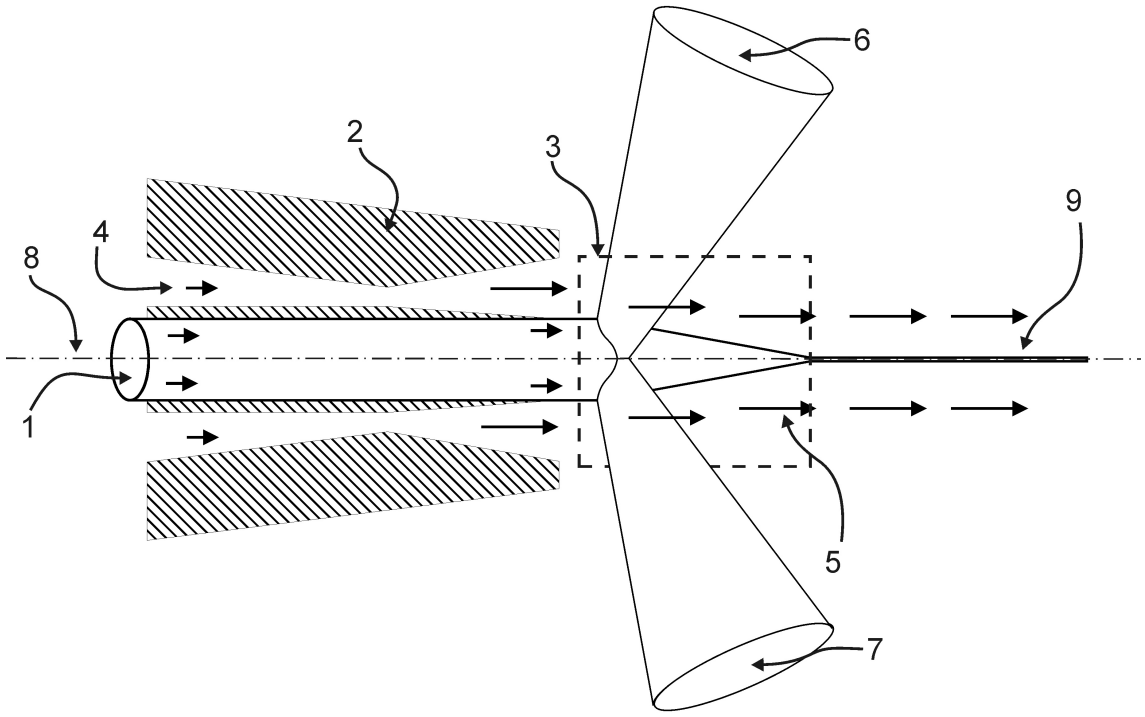

Figura 1

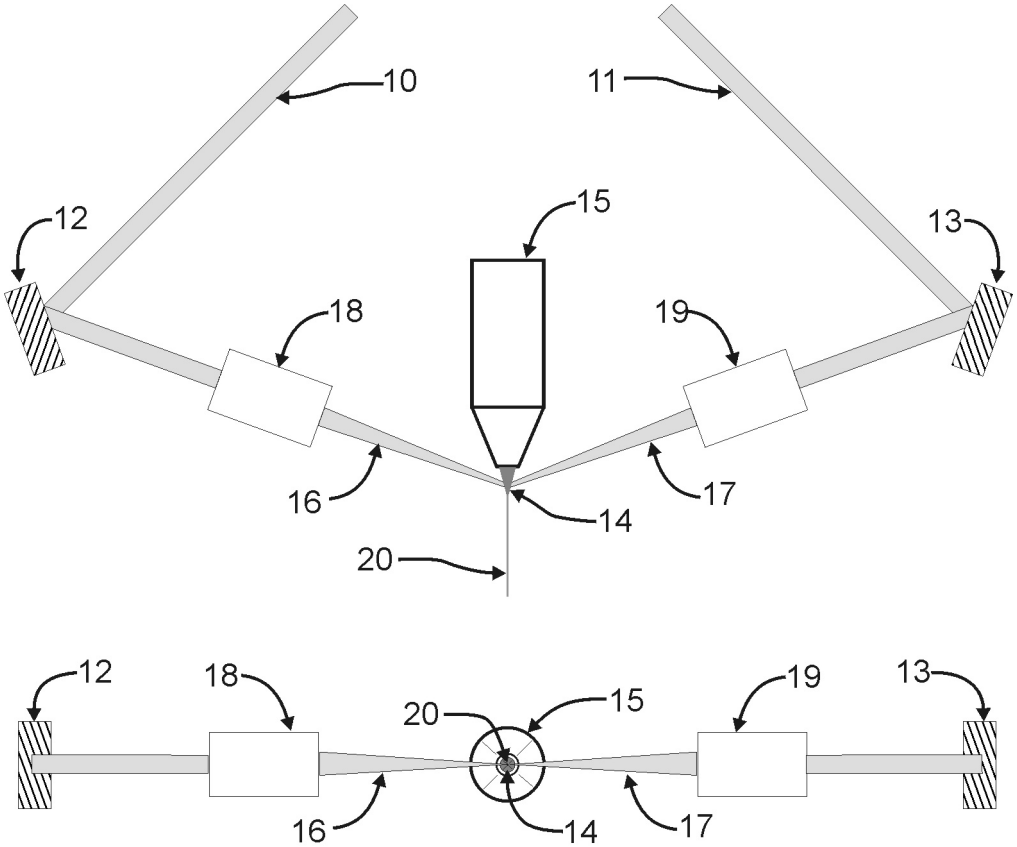

Figura 2

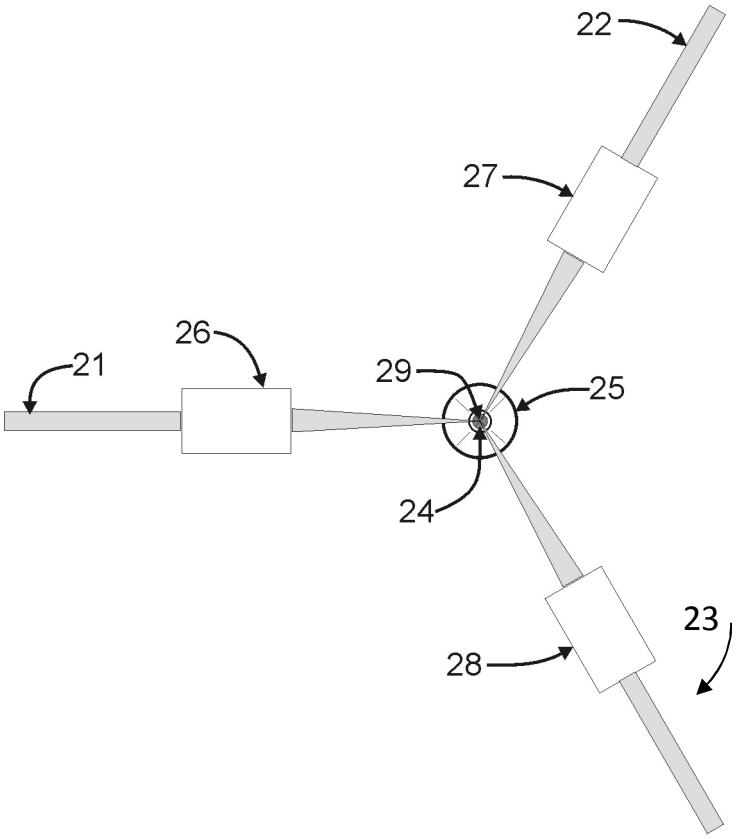

Figura 3

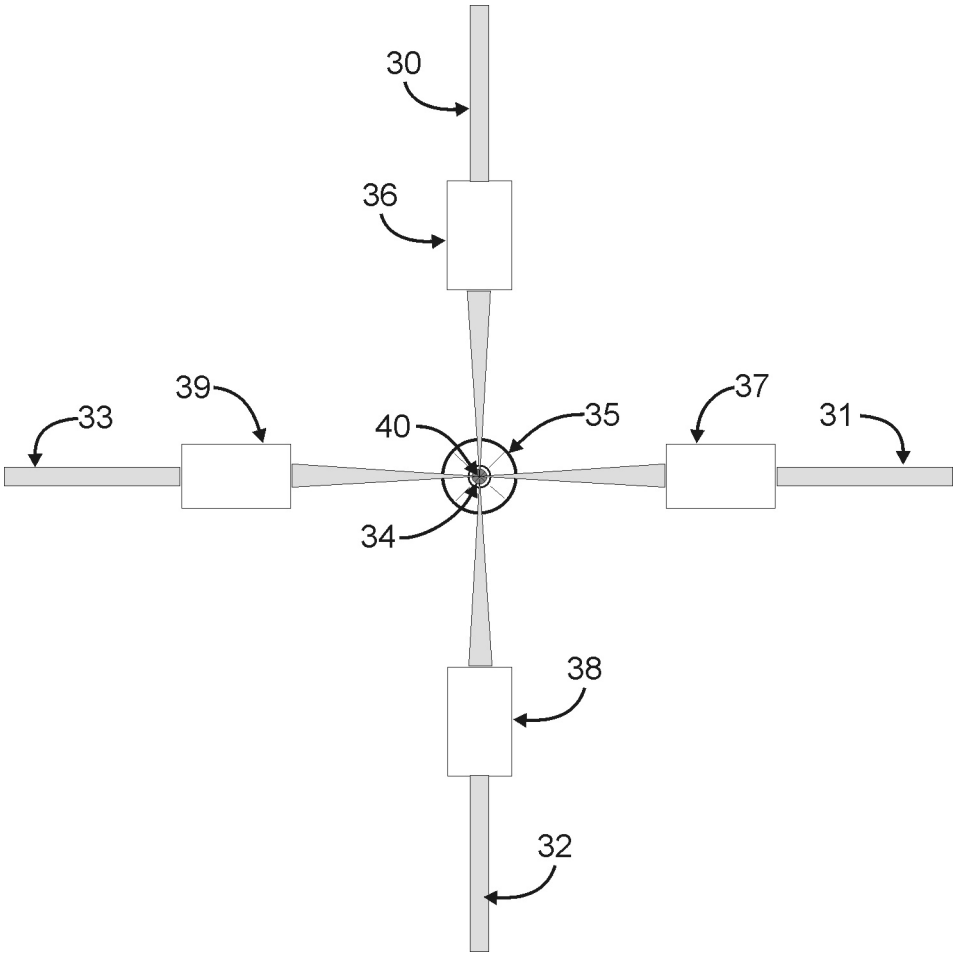

Figura 4