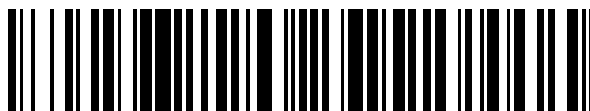


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 300**

51 Int. Cl.:

D01D 5/00 (2006.01)

D04H 1/728 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2013** **PCT/CZ2013/000166**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014** **WO14094694**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2013** **E 13824581 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019** **EP 2931951**

54 Título: **Procedimiento para la producción de nanofibras poliméricas mediante hilatura de una solución o masa fundida de polímero en un campo eléctrico, y formación lineal de nanofibras poliméricas preparadas mediante este procedimiento**

30 Prioridad:

17.12.2012 CZ 20120907

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

22.05.2020

73 Titular/es:

TECHNICKA UNIVERZITA V LIBERCI (50.0%)
Studentská 2
461 17 Liberec 1, CZ y
EGU - HV LABORATORY A.S. (50.0%)

72 Inventor/es:

KOCIS, LUBOMIR;
POKORNY, PAVEL;
LUKAS, DAVID;
MIKES, PETR;
CHVOJKA, JIRI;
KOSTAKOVA, EVA;
BERAN, JAROSLAV;
BILEK, MARTIN;
VALTERA, JAN;
AMLER, EVZEN;
BUZGO, MATEJ y
MICKOVA, ANDREA

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 762 300 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de nanofibras poliméricas mediante hilatura de una solución o masa fundida de polímero en un campo eléctrico, y formación lineal de nanofibras poliméricas preparadas mediante este procedimiento

Sector técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de nanofibras poliméricas, en el que las nanofibras poliméricas son creadas por acción de una fuerza de un campo eléctrico en solución o en masa fundida de un polímero sobre la superficie de un electrodo de hilatura.

La presente invención se refiere, además, a una formación lineal de nanofibras poliméricas fabricadas mediante este procedimiento.

Estado de la técnica anterior

Un producto típico de todos los procedimientos conocidos hasta ahora para la hilatura de soluciones o masas fundidas de polímeros en un campo eléctrico utilizando electrodos de hilatura de aguja estáticos (boquillas, capilares, etc.) o electrodos de hilatura sin aguja (cilindro giratorio, cable que se mueve en la dirección de su longitud, bobina giratoria, cable recubierto, etc.) es una capa plana de nanofibras entrelazadas al azar de la misma polaridad. Dicha capa tiene en combinación con otras capas de soporte o recubrimiento, un número de aplicaciones, a saber, en el sector de medios de filtración y de higiene, pero, por otro lado, para una serie de otras aplicaciones, así como para su posterior procesamiento mediante procedimientos tecnológicos textiles estándar, su utilización es bastante limitada. Esto es así porque estas aplicaciones prefieren formaciones lineales de nanofibras o estructuras tridimensionales más complejas creadas mediante el procesamiento de dichas formaciones lineales.

En este sentido, por ejemplo, la Patente US 2008265469 describe un procedimiento de producción de una formación lineal de nanofibras que se basa en el principio de estirado directo de nanofibras desde varios pares de boquillas dispuestas una contra la otra que tienen cargas eléctricas de polaridad opuesta y la conexión subsiguiente de estas nanofibras. Esto sólo conduce a un nivel de producción bajo, que, además, no es constante, debido a la influencia mutua de los campos eléctricos de las boquillas individuales. De este modo, la formación lineal resultante tiene una estructura considerablemente no uniforme y accidental, así como una baja resistencia a la tracción, gracias a lo cual este procedimiento es adecuado sólo para uso experimental en el laboratorio.

La Patente US 20090189319 describe un procedimiento para la fabricación de una formación lineal de nanofibras mediante la torsión de una capa plana de nanofibras formada mediante hilatura electrostática. La formación lineal creada de esta manera también tiene una resistencia a la tracción limitada y no es adecuada para su utilización práctica. Además, el procedimiento de torsión de la capa plana de nanofibras es tecnológicamente relativamente complicado y emplea mucho tiempo, logrando solamente una productividad baja y, de este modo, este procedimiento sólo es aplicable a una escala de laboratorio limitada.

Otra posibilidad para la fabricación de la formación lineal de nanofibras es mediante la utilización de un electrodo colector, según la Patente WO 2009049564, que, en una de las realizaciones descritas, comprende un sistema de cargas eléctricas singulares dispuesto en una abscisa o en la circunferencia del disco giratorio. Las nanofibras creadas se depositan en el mismo, de manera preferente, a lo largo de estas cargas eléctricas, formando de este modo las formaciones lineales. La resistencia a la tracción de las formaciones fabricadas de esta manera puede ser mayor que la de las formaciones fabricadas, según cualquiera de los procedimientos anteriores, pero todavía insuficiente para aplicaciones prácticas. Otro inconveniente de este procedimiento es conseguir una longitud relativamente pequeña de la formación lineal fabricada a partir de nanofibras, ya que está limitado por la longitud máxima posible del electrodo colector. Por esta razón, este procedimiento tampoco puede ser utilizado con éxito a escala industrial.

Además, la publicación de Royal Kessick et al.: "The use of AC potentials in electrospraying and electrospinning processes", Polymer, 45 (2004) 2.981-2.984 describe la primera utilización de la tensión de CA para electropulverización y electrohilatura, pero en la configuración común para la hilatura con tensión de CC, un electrodo de hilatura en forma de aguja hueca y un contraelectrodo en forma de tambor giratorio de aluminio. Dicha configuración conduce a una red de nanofibras con alto grado de alineación de nanofibras. El documento menciona que el caudal del polímero en el electrodo de hilatura es de sólo 0,12 ml/h.

La publicación de Maheshwari, S. et al.: "Assembly of Multi-Stranded Nanofiber Threads through AC Electro-spinning", Advanced Materials, 21 (3), 349-354 (2009) describe una electrohilatura con CA con la misma configuración que la tensión de CC habitual, es decir, con un electrodo de hilatura en forma de una aguja y un colector de electrodos plano conectados a un sistema de corriente alterna de alta tensión. Dicha configuración conduce a la creación espontánea de un hilo de nanofibras. El documento menciona que el caudal del polímero en el electrodo de hilatura es de sólo 0,12 - 0,5 ml/h.

La publicación de Soumayajit Sarkar et al.: "Biased AC Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers", Macromolecular Rapid Communication 2007, 28, 1.034-1.039) describe un aparato para la denominada "electrohilatura con CA parcial", que utiliza una combinación de potenciales de CC y CA, con un electrodo colector en forma de un tambor cargado. La enseñanza técnica de este documento reside en la combinación de tensión de CA y CC, mientras que la tensión de CA con una frecuencia entre 500 y 1.000 Hz va a disminuir la repulsión electrostática y aumentar la estabilidad de la fibra. El documento menciona que el caudal del polímero en el electrodo de hilatura es de sólo 0,042 - 0,072 ml/h.

El objetivo de la presente invención es eliminar o, como mínimo, reducir las desventajas del estado de la técnica anterior y proponer un procedimiento para la producción de nanofibras, que permitiría la fabricación de una formación lineal de nanofibras poliméricas que podrían utilizarse o procesarse posteriormente mediante procedimientos tecnológicos textiles estándar, manteniendo el procedimiento una suficiente productividad y aplicabilidad en una producción industrial.

Principio de la invención

El objetivo de la presente invención se consigue mediante un procedimiento de producción de nanofibras poliméricas a través de la hilatura de una solución o masa fundida de un polímero en un campo eléctrico, en el que las nanofibras poliméricas son creadas por acción de una fuerza del campo eléctrico sobre la solución o la masa fundida del polímero, que se encuentra sobre la superficie de un electrodo de hilatura. Su principio consiste en que el campo eléctrico para la hilatura electrostática se forma alternativamente entre el electrodo de hilatura conectado a una fuente de tensión alterna y los iones de aire y/o gas creados y/o suministrados a sus inmediaciones, mediante lo cual, según la fase de la tensión alterna en el electrodo de hilatura, se crean nanofibras poliméricas con una carga eléctrica de polaridad opuesta y/o con segmentos con una carga eléctrica de polaridad opuesta que se agrupan después de su creación por el efecto de fuerzas electrostáticas, creando, de este modo, la formación lineal en forma de una estopa o una banda, que se mueve libremente en el espacio en la dirección del gradiente del campo eléctrico en una dirección desde el electrodo de hilatura. La formación lineal fabricada de esta manera a partir de nanofibras poliméricas tiene diferente estructura macroscópica y microscópica y, por lo tanto, también tiene diferentes propiedades mecánicas que materiales similares producidos mediante hilatura electrostática mediante tensión continua y se puede procesar mediante procedimientos tecnológicos textiles estándar. La formación lineal fabricada se mueve entonces en el espacio por encima del electrodo de hilatura, mediante lo cual, si es necesario o deseable, puede ser capturada en un colector estacionario o en movimiento. Si se captura en un colector estacionario o en movimiento plano, forma una capa de nanofibras, o, en otras palabras, se deposita sobre una capa de nanofibras.

Los parámetros adecuados de tensión alterna que aseguran una hilatura continua y a largo plazo son una tensión en el intervalo de 12 a 36 kV y una frecuencia que varía de 35 a 400 Hz.

El objetivo de la presente invención se consigue adicionalmente mediante la formación lineal de nanofibras poliméricas fabricadas mediante este procedimiento, cuyo principio consiste en que es eléctricamente neutra y está formada por nanofibras poliméricas dispuestas en una estructura de rejilla irregular, en la que las nanofibras individuales en segmentos de longitud del orden de micrómetros cambian su dirección. Debido a esta estructura, la formación adquiere mejores propiedades mecánicas que las formaciones lineales creadas, según procedimientos que son conocidos hasta el momento, mediante lo cual puede procesarse adicionalmente mediante procedimientos tecnológicos textiles estándar, tales como torsión, y se puede fabricar un hilo o un hilado a partir de la misma.

Descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos, en la figura 1 se muestra esquemáticamente una realización de un dispositivo para realizar el procedimiento para la producción de nanofibras poliméricas a través de hilatura de una solución o masa fundida de un polímero en un campo eléctrico, según la presente invención, y el principio de este procedimiento, en la figura 2, una fotografía de los conos de Taylor creados sobre la capa de solución de un polímero, en la figura 3, una fotografía de una formación lineal de nanofibras de polivinil butiral fabricada mediante el procedimiento, según la presente invención, en la figura 4, una imagen por SEM de esta formación a 24 aumentos, en la figura 5, una imagen por SEM de esta formación a 100 aumentos, en la figura 6, una imagen por SEM de esta formación a 500 aumentos, en la figura 7, una imagen por SEM de una parte diferente de esta formación a 500 aumentos, en la figura 8, una imagen por SEM de esta formación a 1.010 aumentos y, en la figura 9, una imagen por SEM de esta formación a 7.220 aumentos con los diámetros medidos de fibras individuales.

Ejemplos de realización

El procedimiento para la producción de nanofibras poliméricas, según la presente invención, se basa en la hilatura de una solución o masa fundida de un polímero, que se encuentra en la superficie de un electrodo de hilatura o se suministra de forma continua o intermitente sobre la misma, a la vez que se desarrolla el proceso de hilatura debido a la tensión alterna suministrada al electrodo de hilatura. En la realización de un dispositivo para realizar este procedimiento que se muestra en la figura 1, se observa el electrodo de hilatura 1 formado por una varilla estática

conectada a una fuente **2** de tensión alterna, sin embargo, en otra realización no mostrada, para realizar el procedimiento, según la presente invención, es posible utilizar cualquier otro tipo conocido o forma del electrodo de hilatura **1**, tal como un electrodo de hilatura estático **1** formado por una boquilla, aguja, varilla, lámina, etc., o por su conjunto, o mover el electrodo de hilatura **1** en la superficie compuesto por un cilindro giratorio, bobina giratoria, disco giratorio u otro cuerpo giratorio, o un cable que se mueve en la dirección de su longitud, etc. En general, cualquier cuerpo estático o en movimiento, que sea convexo, como mínimo, a nivel local en el área de la colocación o suministro de la solución o la masa fundida de un polímero, en principio, se puede utilizar como electrodo de hilatura **1**.

Después de suministrar tensión alterna sobre el electrodo de hilatura **1**, según la corriente de fase y la polaridad de esta tensión, se crea el campo eléctrico para la hilatura entre este electrodo de hilatura **1** e iones **30** o **31** del aire del ambiente o algún otro gas que se ha suministrado y/o se suministra de manera continua a sus inmediaciones de la polaridad opuesta. Estos iones **30** o **31** se generan ya sea en las inmediaciones de la hilatura del electrodo **1** o son atraídos a sus inmediaciones por la acción de la tensión que se suministra sobre el mismo. En una realización no mostrada, es posible entonces colocar y/o dirigir una fuente adecuada de iones positivos y/o negativos **30** o **31** a las inmediaciones del electrodo de hilatura **1**, estando la fuente en funcionamiento, como mínimo, antes y/o durante el inicio de la hilatura. Debido a la acción de las fuerzas de estos campos eléctricos sobre la superficie de la capa **4** de la solución o la masa fundida de polímero situada en la superficie del electrodo de hilatura **1**, se forman los denominados conos de Taylor (véase la figura 2), a partir de los cuales posteriormente se estiran nanofibras poliméricas individuales. Al mismo tiempo, la tensión alterna en el electrodo de hilatura **1**, respectivamente, el cambio periódico de polaridad del electrodo de hilatura **1** no permite que se hile el sistema aire (gas)-solución o masa fundida de polímero, que está en contacto con el electrodo de hilatura **1**, para lograr un equilibrio constante en la distribución de iones **30**, **31** del aire (gas), y así, en esencia, el proceso de hilatura puede continuar durante cualquier período de tiempo arbitrario, por ejemplo, hasta el agotamiento de una cantidad predeterminada de solución o masa fundida de polímero. De manera sorprendente, se demostró durante los experimentos, que si la frecuencia de la tensión alterna era suficientemente elevada (el mínimo de aproximadamente 35 Hz), los conos de Taylor no desaparecían durante el cambio de la polaridad de la tensión alterna.

Las nanofibras poliméricas creadas, según este procedimiento, se conforman en una formación lineal tridimensional, que, inmediatamente después de dejar el electrodo de hilatura **1**, cumple la definición de un aerogel, es decir, un material ultraligero poroso (producido hasta ahora mediante la eliminación del componente líquido de un gel o solución polimérica). Debido al cambio regular de la fase y la polaridad de la tensión alterna en el electrodo de hilatura **1**, las nanofibras individuales, o incluso diferentes segmentos de nanofibras individuales, transportan diferentes cargas eléctricas y, en consecuencia, casi de manera instantánea después de haber sido creadas, se agrupan entre sí por la influencia de fuerzas electrostáticas, formando una formación lineal compacta en forma de una estopa o una banda. Además, como resultado de la polaridad repetida alternada de cargas eléctricas, las nanofibras poliméricas cambian regularmente su dirección en segmentos con una longitud del orden de micrómetros (tal como se puede observar en las figuras 3 a 8), formando una estructura de rejilla irregular de nanofibras mutuamente entrelazadas de manera densa con puntos de contacto repetitivos entre ellas. Debido a esta estructura, que es fundamentalmente diferente de formaciones similares fabricadas mediante hilatura electrostática mediante tensión continua, esta formación también adquiere propiedades mecánicas sustancialmente mejores.

Después de su creación, la formación lineal de nanofibras poliméricas fabricada, según este procedimiento, se mueve en dirección del gradiente de los campos eléctricos que se crean perpendicularmente o casi perpendicularmente alejados del electrodo de hilatura **1**. La formación lineal en sí misma es eléctricamente neutra, ya que durante su movimiento en el espacio, tiene lugar la recombinación mutua de cargas eléctricas opuestas de nanofibras individuales o sus segmentos. Por lo tanto, es posible capturarla mecánicamente en un colector estacionario o en movimiento, que, en esencia, no necesita ser eléctricamente activo (es decir, no es necesario suministrar tensión eléctrica sobre el mismo), ni necesita ser creado a partir de material eléctricamente conductor. La formación lineal capturada es, al mismo tiempo, debido a las fuerzas de atracción relativamente grandes entre las nanofibras individuales (fuerzas electrostáticas entre dipolos, fuerzas intermoleculares o, en algunos casos, también fuerzas adhesivas), capaz de procesarse posteriormente mediante procedimientos tecnológicos textiles estándar y, por ejemplo, se puede torsionar y a partir de la misma se puede formar un hilo o un hilado, etc., o se puede procesar mediante otro procedimiento.

Cuando la formación lineal de nanofibras es capturada en un colector estacionario o en movimiento plano, tal como, por ejemplo, una placa, una rejilla, una correa, etc., esta formación lineal se deposita sobre la superficie del colector en forma de capa plana de nanofibras poliméricas. Dicha capa, así como la formación lineal autónoma de nanofibras poliméricas, se pueden utilizar, por ejemplo, como sustrato de cultivos celulares para la ingeniería de tejidos, ya que su morfología es más similar a las estructuras naturales de la materia intercelular que a la morfología de estructuras que se han utilizado hasta ahora. Además, se pueden utilizar en otras aplicaciones técnicas que utilizan nanofibras, materiales microfibrosos, tales como para aplicaciones de filtración, etc.

Durante una serie de pruebas de verificación, sobre el electrodo de hilatura **1** formado de una varilla eléctricamente conductora que tenía un diámetro de 1 cm se suministró una tensión alterna en el intervalo de 12 a 36 kV, con una frecuencia que variaba de 35 a 400 Hz. De esta manera, sin utilizar un electrodo colector, se hilaron soluciones de

ejemplo de polivinil butiral (PVB), policaprolactona (PCL), un alcohol polivinílico (PVA). Se observó que, con una frecuencia cada vez mayor de la tensión alterna, la eficacia de la hilatura disminuyó y se crearon nanofibras más finas.

5 **Ejemplo 1**

Mediante el electrodo de hilatura **1** formado de una varilla eléctricamente conductora que tiene un diámetro de 1 cm, se sometió a hilatura una solución del 10 % en peso de polivinil butiral (PVB) en un disolvente mixto que contenía agua y alcohol en una proporción en volumen de 9:1. Esta solución se suministró de manera continua al electrodo de hilatura **1** mediante una bomba lineal a la velocidad de 50 ml/hora. La tensión alterna eficaz suministrada al electrodo de hilatura **1** se fijó a 25 kV con una frecuencia de 50 Hz. El rendimiento logrado de la hilatura fue de 5 g de peso en seco de nanofibras/hora. En las figuras 3 a 9 hay imágenes de la formación lineal preparada de esta manera con diversos aumentos, mediante las cuales es evidente que las nanofibras producidas tienen un diámetro menor que 1 μm y a partir de las figuras 5 a 8 también es evidente la estructura de rejilla de la formación lineal fabricada con un cambio visible de la dirección de las nanofibras.

Ejemplo 2

De la misma manera que en el ejemplo 1, se hiló una solución acuosa de alcohol polivinílico (PVA). La solución se aplicó de manera discontinua con un pincel sobre un electrodo de hilatura **1** dispuesto horizontalmente formado de un alambre que tenía un diámetro de 2 mm y una longitud de 200 mm. La tensión alterna eficaz suministrada al electrodo de hilatura **1** se fijó a 30 kV con una frecuencia de 300 Hz. El rendimiento logrado en estas condiciones fue de aproximadamente 4 g de peso en seco de nanofibras/hora.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de nanofibras poliméricas, en el que las nanofibras poliméricas se crean debido a la acción de la fuerza de un campo eléctrico en una solución o masa fundida de un polímero, que se encuentra sobre la superficie de un electrodo de hilatura, **caracterizado por que** el campo eléctrico para la hilatura electrostática se crea de manera alterna entre el electrodo de hilatura (1), sobre el que se suministra una tensión alterna, y los iones (30, 31) de aire y/o gas generados y/o suministrados a las inmediaciones del electrodo de hilatura (1), sin ningún electrodo colector, mediante lo cual, según la fase de la tensión alterna en el electrodo de hilatura (1), se crean nanofibras poliméricas con una carga eléctrica de polaridad opuesta y/o con segmentos con una carga eléctrica de polaridad opuesta, que después de su creación, se agrupan entre sí bajo la influencia de las fuerzas electrostáticas en una formación lineal en forma de una estopa o una banda, que se mueve libremente en el espacio en la dirección del gradiente de los campos eléctricos, alejada del electrodo de hilatura (1).
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la formación lineal de nanofibras poliméricas se captura en un colector estacionario o en movimiento sobre el que no se suministra tensión eléctrica.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la formación lineal de nanofibras poliméricas se captura en un colector estacionario o en movimiento plano sobre el que no se suministra tensión eléctrica y sobre el que se deposita la formación de nanofibras poliméricas en una capa plana de nanofibras poliméricas.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** sobre el electrodo de hilatura (1) se suministra tensión alterna en el intervalo de 12 a 36 kV, con una frecuencia que varía de 35 a 400 Hz.
5. Formación lineal de nanofibras poliméricas fabricada mediante el procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1, 2 o 4, **caracterizada por que** es eléctricamente neutra y está formada de nanofibras poliméricas dispuestas en una estructura de rejilla irregular, en la que las nanofibras individuales cambian su dirección en segmentos con una longitud de unidades de micrómetros, teniendo la formación forma de una estopa o una banda.

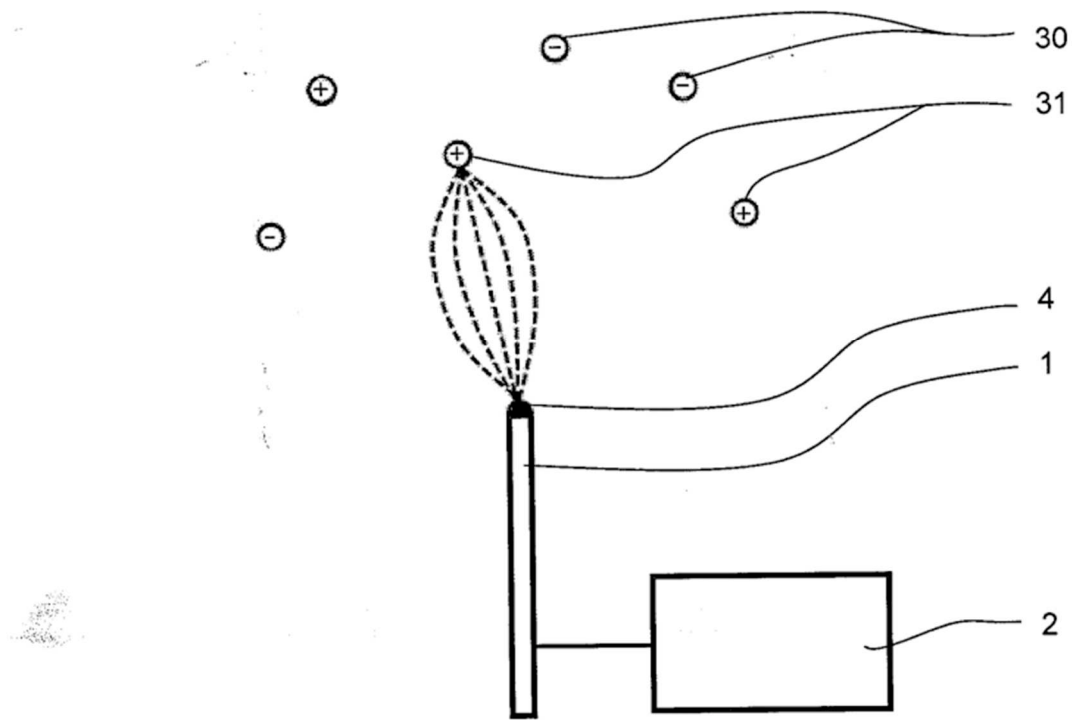


Fig. 1

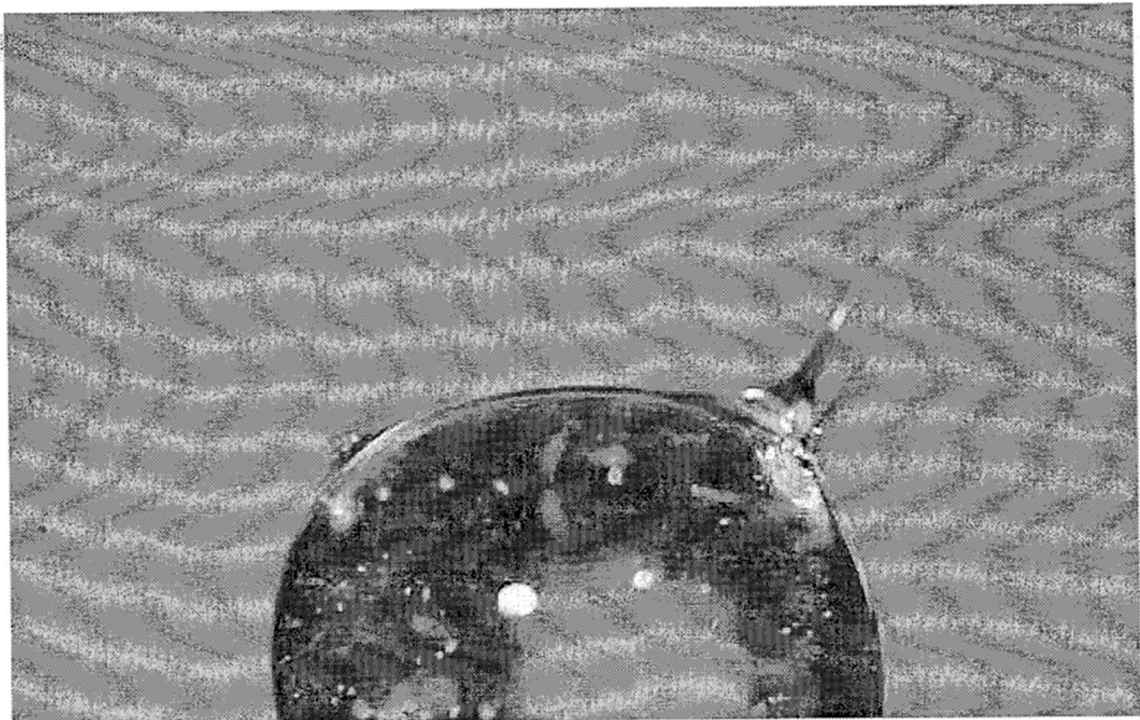


Fig. 2

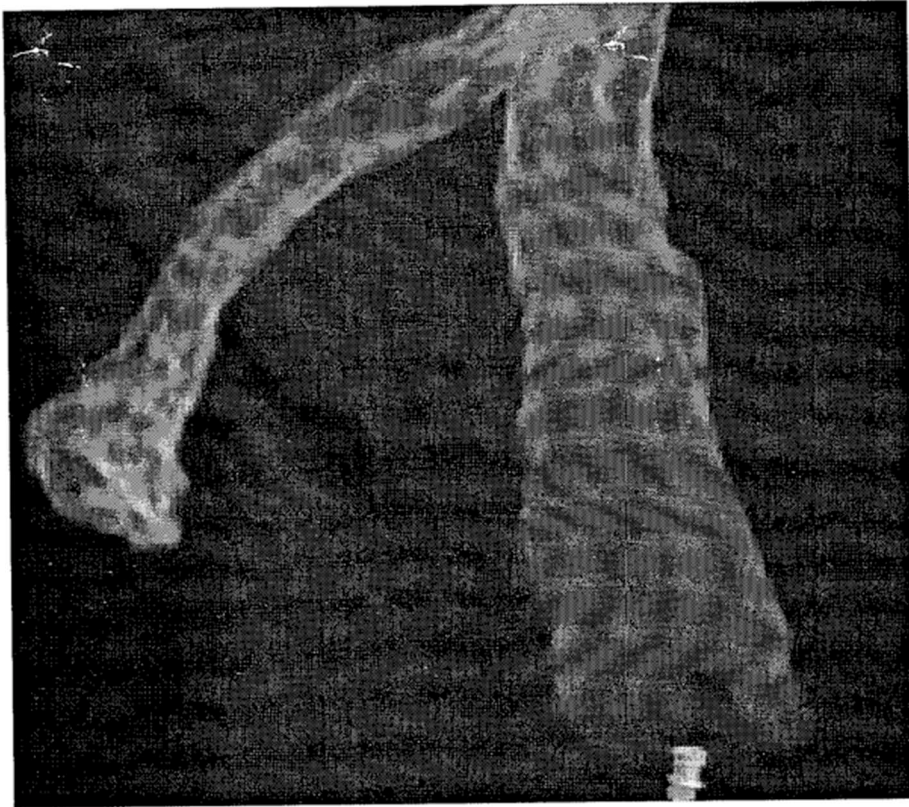


Fig. 3



Fig. 4

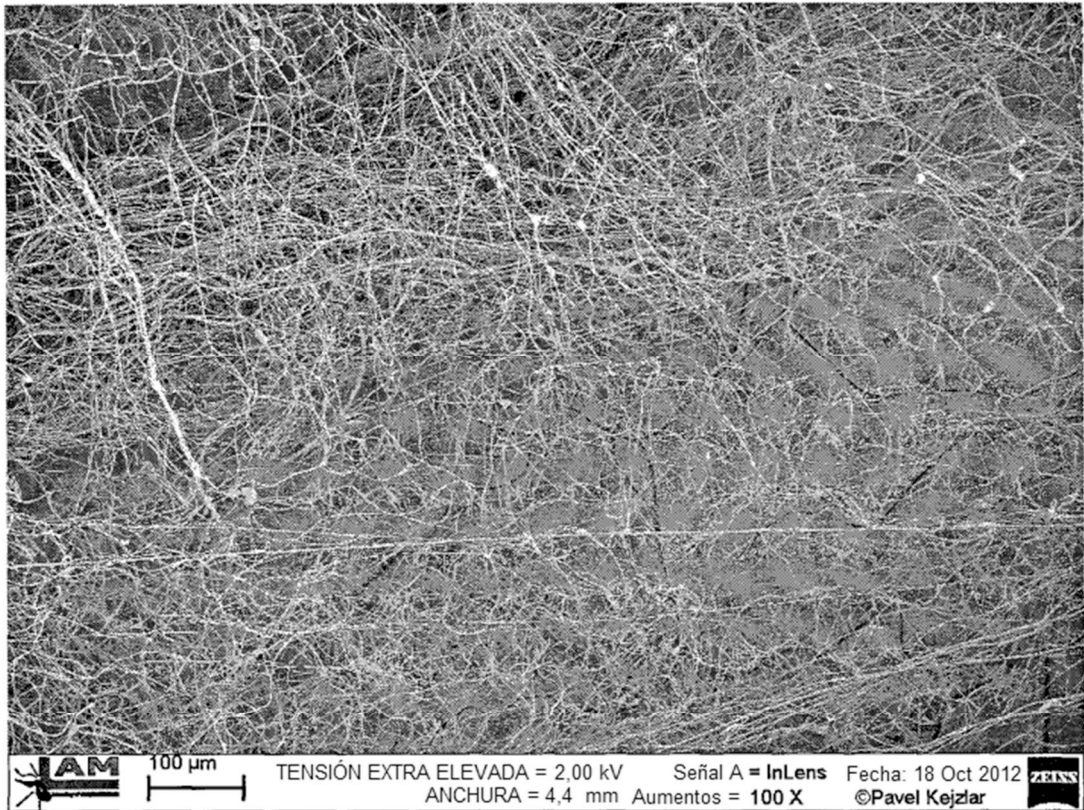


Fig. 5

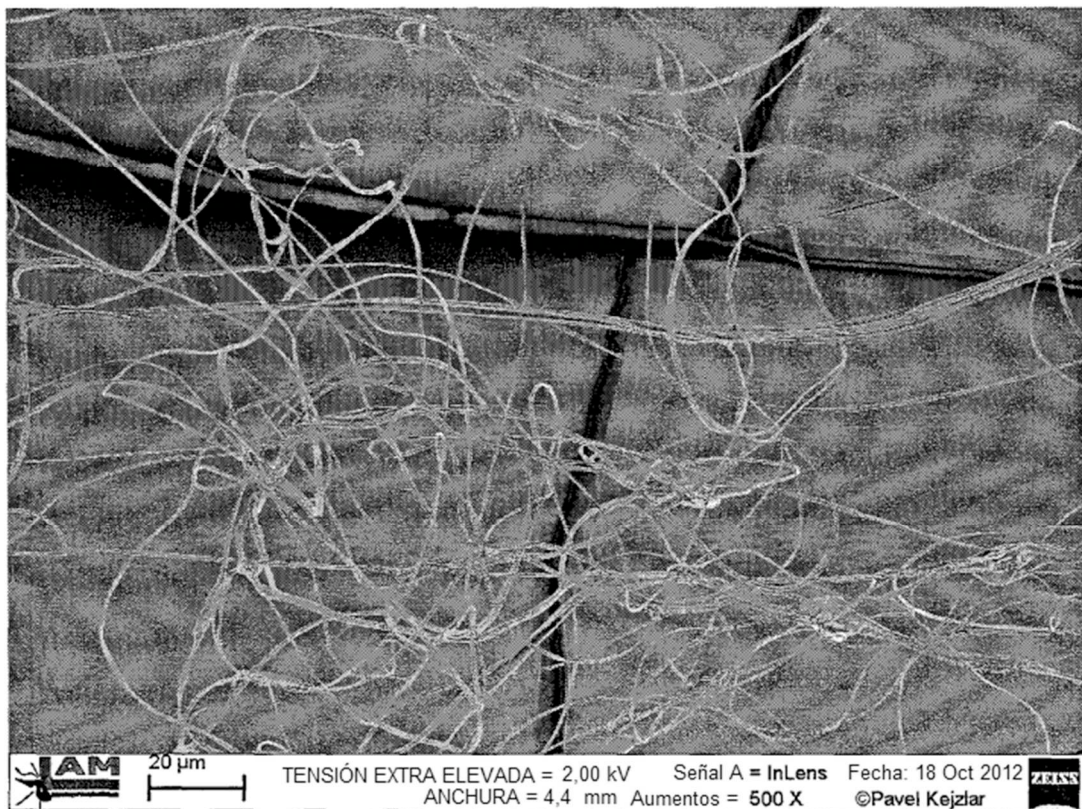


Fig. 6

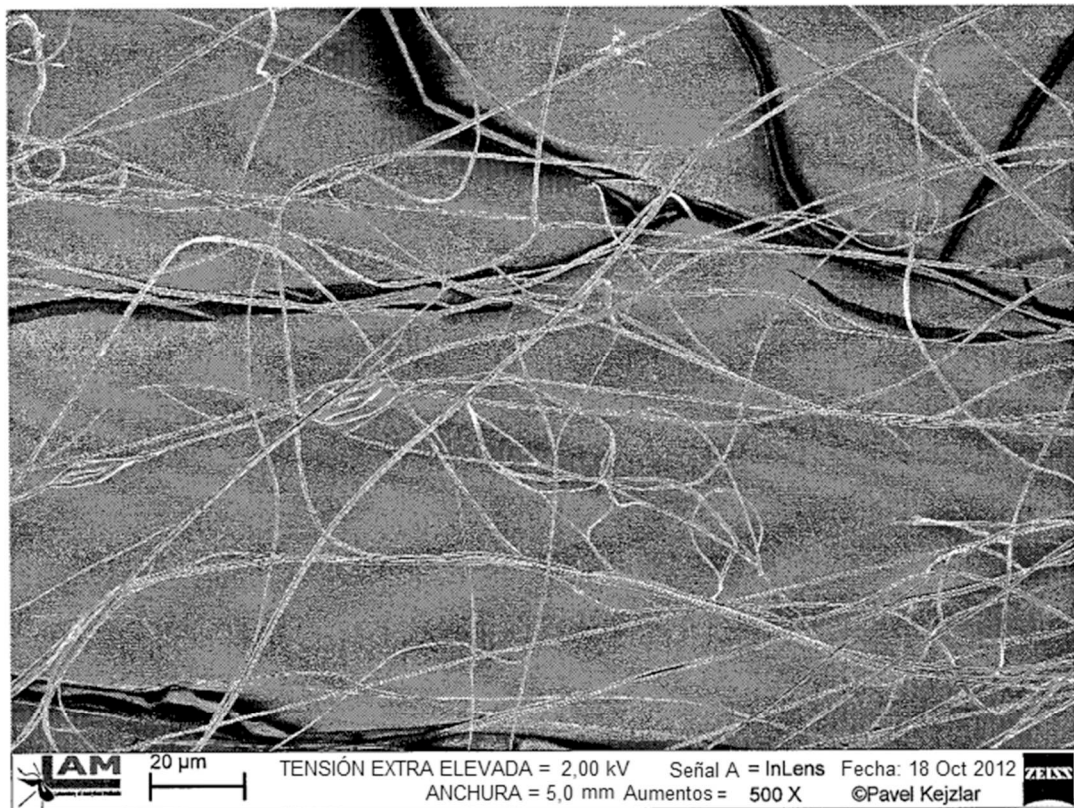


Fig. 7

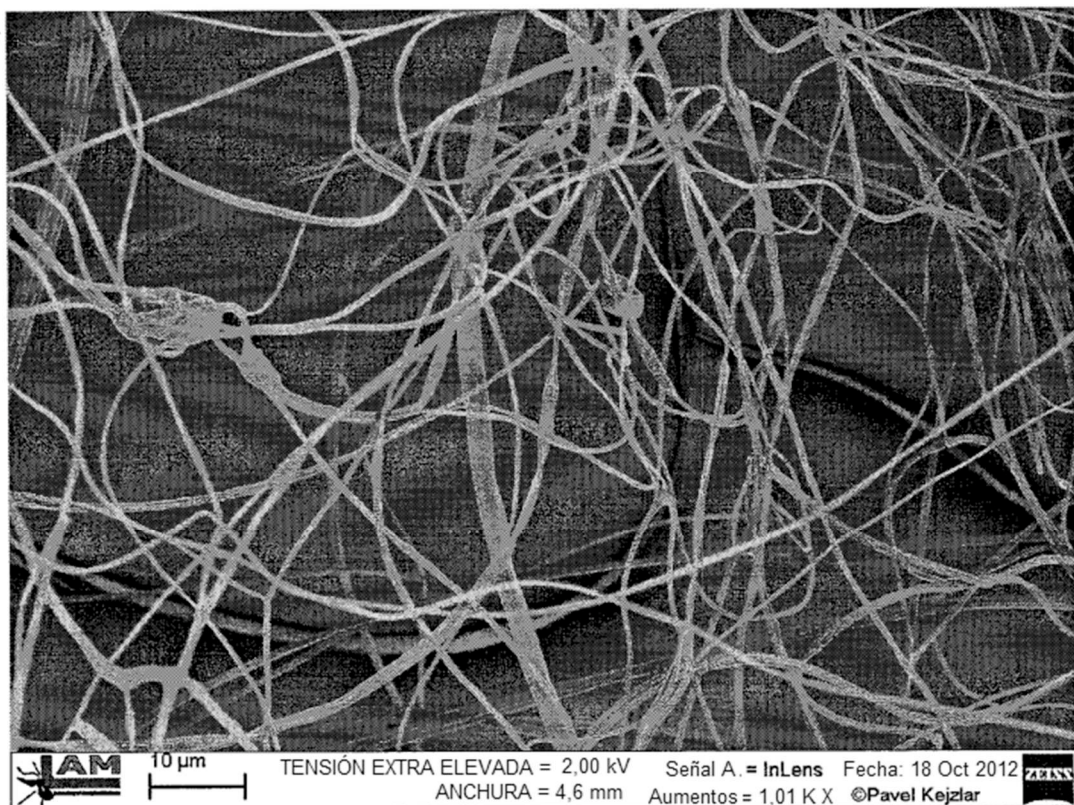


Fig. 8

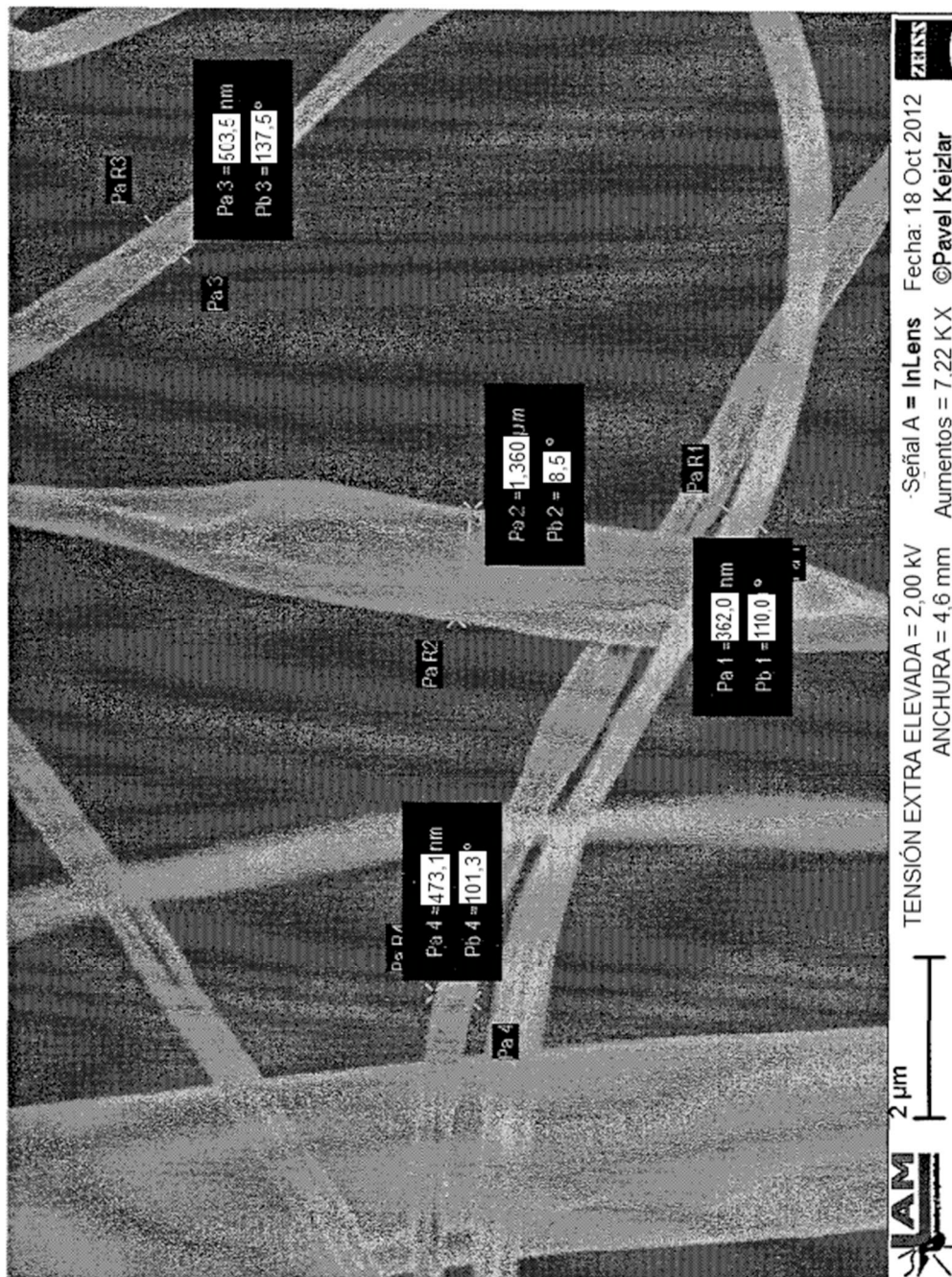


Fig. 9

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 2008265469 A
- US 20090189319 A
- WO 2009049564 A

Literatura no patente citada en la descripción

- **ROYAL KESSICK et al.** The use of AC potentials in electrospraying and electrospinning processes. *Polymer*, 2004, vol. 45, 2981-2984
- **MAHESHWARI, S. et al.** Assembly of Multi-Stranded Nanofiber Threads through AC Electrospinning. *Advanced Materials*, 2009, vol. 21 (3), 349-354
- **SOUMAYAJIT SARKAR et al.** Biased AC Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers. *Macromolecular Rapid Communication*, 2007, vol. 28, 1034-1039