



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102011901958641
Data Deposito	28/06/2011
Data Pubblicazione	28/12/2012

Classifiche IPC

Titolo

"SISTEMA DI ELETTROFILATURA DI TESSUTO COMPOSITO"

Descrizione dell'invenzione avente per titolo:

“SISTEMA DI ELETTROFILATURA DI TESSUTO COMPOSITO”

A nome di D'Appolonia S.p.A e di Stazione Sperimentale della Seta

Inventori: Giuliano Freddi, Alessandrino Antonio, Guido Chiappa, Andrea Maria Ferrari.

DESCRIZIONE

Campo della tecnica

La presente invenzione si riferisce a un processo di elettrofilatura per la produzione di nanofibre

Tecnica nota

I sistemi nanostrutturati hanno recentemente incontrato l'interesse del mondo scientifico, tecnologico e soprattutto del settore commerciale; questo interesse nasce da una sempre più crescente esigenza di poter disporre di nuovi materiali dotati di proprietà peculiari a seconda dell'obiettivo da raggiungere.

Le nanostrutture rappresentano la frontiera del progresso della tecnologia dei materiali.

E' nata una nuova generazione di materiali avanzati costituita da sistemi solidi multifasici metallo-polimero, in cui una delle due fasi è una nanostruttura, generalmente di natura metallica o semiconduttiva, introdotta in una matrice polimerica.

Una nanostruttura è costituita da un insieme di atomi le cui dimensioni in una, due o tre dimensioni sono nell'ordine di un nanometro.

Con la scoperta e l'avvento nel mercato di tali materiali artificiali e sintetici (soluzioni polimeriche e nanopolimeri) dotati di particolari prerogative, è stato necessario sviluppare un processo in grado di trasformare tali masse polimeriche o metallo-polimeriche in un filato; questa nuova tecnologia avrebbe permesso l'utilizzo e l'applicazione di questi nuovi prodotti chimici nel campo tessile.

Sono così nati inizialmente dei “metodi tradizionali” di estrusione di una soluzione polimerica che permettevano di produrre fibre con diametri nell’ordine dei μm .

Negli anni '30 è nata la filatura elettrostatica oppure “elettrospinning” come nuova tecnologia di produzione di polimeri fibrosi; tale processo è l’unico che permetta di avere polimeri fibrosi con diametri di pochi nanometri (10^{-9} m).

L’elettrofilatura è un processo per la produzione di nanofibre, che viene attuato sfruttando l’accelerazione impartita ad un polimero (liquido o in soluzione) da un campo elettrostatico in alta tensione – con valori di potenziale pari a 40 kV o superiori. L’elettrofilatura può essere condotta su singoli polimeri oppure su miscele di polimeri diversi.

Il processo di elettrofilatura consiste in un numero limitato di passaggi che portano alla produzione di un tessuto-non-tessuto (TNT) o di tessuti con fibre orientate, dalle caratteristiche estremamente interessanti in virtù della loro struttura nanometrica. Il processo di elettrofilatura si compone delle seguenti fasi:

- Solubilizzazione o liquefazione di una o più sostanze polimeriche da sottoporre a elettrofilatura;
- Iniezione della soluzione polimerica liquefatta o solubilizzata attraverso un ugello micrometrico; il flusso del liquido che attraversa l’ugello è finemente controllato con un’accuratezza di almeno $10\ \mu\text{g/h}$
- Accelerazione del liquido per mezzo di un campo elettrostatico ad alta tensione: il campo è applicato all’ugello (usualmente polo positivo) e ad un elemento (collettore usualmente polo negativo) tipicamente di forma rettangolare o circolare
- Generazione dell’instabilità: la soluzione liquida polimero-solvente viene prima accelerata e quindi stirata fino a generare una fibra avente dimensioni nanometriche

- Deposizione sul collettore della nano-fibra (diametro fibra fino a 20nm, lunghezza indefinita): il solvente viene fatto evaporare e si genera uno strato di nanofibre avente dimensioni e forma del collettore
- Rimozione del non-tessuto elettrofilato costituito dalle nanofibre dal collettore.

La fibra prodotta per elettrofilatura e stirata per mezzo del campo elettrico, con diametro di dimensioni nanometriche ma di lunghezza indefinita, non viene quindi roccata ma si raccoglie sul collettore stesso come un groviglio disordinato, il cui spessore è legato al tempo di processo. Il non-tessuto costituito dagli strati di nanofibre che si raccoglie sul collettore bersaglio rappresenta il prodotto finale.

Nonostante tale tecnologia sia nota dai primi del novecento - si veda ad esempio il brevetto US 1,975,504 (1934) - si è assistito ad un forte sviluppo di questo genere di applicazioni industriali solo negli ultimi 5 anni.

Le caratteristiche dei tessuti ricoperti da uno strato poroso di nanofibre sono note già da qualche anno; il brevetto WO20081121158 rivendica le caratteristiche di impermeabilità e di porosità di un tessuto composito costituito da uno strato di tessuto ed uno strato poroso di nanofibre in cui il processo di produzione di tale fibra composita avviene attraverso incollaggio dello strato di nanofibre sullo strato di tessuto.

Nel ritrovato della nostra domanda di brevetto si fa riferimento ad un processo per la produzione di una fibra composita che viene depositata direttamente sulla fibra tessile in movimento consentendo di essere introdotta direttamente all'interno di un processo tessile e di funzionare di continuo; nel nostro ritrovato l'adesione tra nanofibra e microfibra non avviene tramite incollaggio, ma in seguito all'evaporazione del solvente successiva al contatto tra le due fasi. Il brevetto US2009148547 descrive un dispositivo di elettrofilatura in cui il serbatoio contenente la soluzione del polimero è connesso ad una fonte di

corrente continua in modo da poter avere l'erogazione delle nanofibre in maniera continua e costante.

Il ritrovato della nostra invenzione dispone un sistema automatizzato a uno o più ugelli mobili in maniera tale da determinare una costante ed omogenea disposizione della nanofibra sulla fibra tessile che è anch'essa in movimento.

Dallo stato della tecnica emerge che nel processo di elettrofilatura è ancora possibile introdurre innovazioni tecnologiche sugli aspetti di automazione per favorire la manifattura di prodotti ad elevate prestazioni ed alto valore aggiunto.

Ad oggi non esistono infatti sul mercato macchinari industriali in grado di produrre filati contenenti nanofibre elettrofilate, limitando la produzione a matrici non-tessute, perdendo, di fatto, la capacità tipica dei filati di poter essere introdotti nella catena del valore sfruttando la flessibilità tipica delle tecnologie tessili.

Oggetto della presente invenzione sono quindi i seguenti elementi:

a) un sistema automatizzato di elettrofilatura adattato e flessibile per la deposizione di quantità significative di nanofibra su un substrato costituito da un filato di microfibra tessile in movimento, e b) una fibra composita avente struttura micrometrica-nanometrica (Figura 3).

Le fibre e le strutture fibrose prodotte mediante l'elettrofilatura trovano applicazione in diversi settori industriali ad alto valore aggiunto. Sono già presenti nel panorama industriale applicazioni in fasi avanzate del processo per il rinforzo e la funzionalizzazione di indumenti militari, la filtrazione, la nano-sensoristica, la cosmesi, il biomedicale.

I tessuti tecnici generati in tal modo sono caratterizzati da performance decisamente elevate e possono essere applicati come membrane per microfiltrazione, impianti cutanei o subcutanei, sostitutivi di tessuti organici, protesi vascolari, sistemi di trasporto e rilascio controllato di farmaci; in campo industriale, invece, questi tessuti possono fornire rinforzi per materiali compositi,

strati porosi per materiali laminati e supporti per catalizzatori.

La produzione di una singola fibra nano-funzionalizzata potrebbe trovare applicazioni decisamente interessanti in operazioni microchirurgiche; infatti un tessuto composito avente struttura nanometrica-micrometrica unirebbe le caratteristiche meccaniche e la lavorabilità della microfibra alla funzionalità conferita dalla nanofibra.

Breve descrizione dei disegni

La presente invenzione, verrà descritta nel dettaglio facendo riferimento alle figure accluse che ne illustrano una particolare realizzazione che è da considerarsi puramente illustrativa e non limitativa o vincolante agli effetti della presente domanda di brevetto, in cui:

FIGURA 1: schema del processo di elettrofilatura in cui si evidenziano i singoli elementi costituenti il processo tra cui si nota la soluzione polimerica liquida 10, l'ugello micrometrico 20, i generatori elettrostatici ad alto voltaggio 30, il sistema collettore 40.

FIGURA 2 schema del processo di elettrofilatura oggetto della presente invenzione in cui si evidenzia la deposizione della nanofibra 70 direttamente su un substrato di fibra tessile 80 in movimento.

FIGURA 3 micrografia al microscopio elettronico a scansione (SEM) di nanofibre elettrofilate in cui si evidenzia in modo particolare in: a) nanofibre depositate su di una microfibra; b) nanofibra depositata a cavallo di due microfibre; c) filato di microfibra ricoperto di nanofibre; d) dettaglio delle nanofibre ricoprenti un filato di microfibra.

FIGURA 4 sistema di erogazione automatizzato al fine di aumentare la quantità di nanofibra erogata nell'unità di tempo grazie ad una pluralità di ugelli tra cui 20, 20' e 20'' e poi 60, 60' e 60''.

FIGURA 4 a) schema dell'assemblaggio in serie degli ugelli 20, 20' e 20''.

FIGURA 4 b) schema dell'assemblaggio in parallelo degli ugelli 20, 20' e 20'' e

60, 60' e 60''.

FIGURA 4c) schema dell'assemblaggio misto in serie ed in parallelo degli ugelli.

FIGURA 5 rappresentazione di varie forme del singolo elemento collettore in cui si mostra: 310) collettore a forma rettangolare; 320) collettore a forma cilindrica; 330) collettore a forma triangolare; 340) collettore a cuspidi; 350) collettore con filo metallico avvolto da fibre tessili 80.

Descrizione dell'invenzione

L'invenzione qui di seguito descritta riguarda un metodo per l'elettrofilatura di nanofibre 70 su di un qualsiasi supporto costituito da almeno una fibra tessile 80 in movimento.

Rispetto allo stato dell'arte, l'innovazione principale risiede nella generazione di nanofibra 70 direttamente su di un bersaglio costituito da una fibra tessile 80 in movimento. A tal scopo nella presente realizzazione dell'invenzione l'elemento collettore 40 viene modificato per consentire la focalizzazione del getto, adattando la geometria alle nuove condizioni operative relative alle prestazioni produttive.

Il sistema di elettrofilatura oggetto della presente invenzione comprende un sistema di produzione, stiraggio e deposizione delle nanofibre 70 detto anche sistema di erogazione automatizzato a più ugelli 100, un sistema collettore 40, un sistema di movimentazione 200 ed una soluzione polimerica liquida 10.

Il sistema di erogazione automatizzato (100) oggetto della presente invenzione comprende almeno un ugello 20, una soluzione polimerica liquida 10 ed un comune generatore elettrostatico ad alto voltaggio 30 (fino almeno a 40 kV).

L'ugello micrometrico 20 è l'ugello attraverso cui viene erogata la soluzione polimerica liquida 10 solubilizzata; detta soluzione polimerica sarà costituita dal solo polimero oppure da un complesso polimero-solvente.

L'ugello micrometrico 10 è dotato di un dosatore controllato elettronicamente 300 capace di regolare il flusso della soluzione polimerica fino a 10 µg/h.

Il campo elettrostatico ad alta tensione è applicato per mezzo del generatore elettrostatico ad alto voltaggio 30 direttamente all'ugello 20 costituente il polo positivo ed all'elemento collettore 40 costituente il polo negativo. Detto campo elettrostatico causa l'accelerazione della soluzione polimerica 10 che nel momento dell'erogazione, grazie alla presenza di detto campo elettrico, viene stirata opportunamente generando una fibra 70 con dimensioni nanometriche (diametro fino a 20 nm).

L'insieme di più ugelli 20 costituisce il sistema ingegnerizzato automatizzato a più ugelli 100 che consente una distribuzione omogenea della nanofibra 70 conferendole disposizione omogenea su almeno una fibra tessile 80. Detto sistema 100 consente inoltre nel suo insieme di ottimizzare la quantità di nanofibra 70 erogata nell'unità di tempo.

In modo particolare, detto sistema è costituito da una specifica disposizione degli ugelli (Figura 4): alcuni ugelli, in particolare 20, 20' e 20'' sono disposti in linea retta 150 (assemblaggio in serie) (Figura 4a) consentendo un'erogazione simultanea e multipla di una predeterminata quantità di nanofibra 70 da parte di detti ugelli 20, 20' e 20'' su un'unica fibra tessile 80; alternativamente gli ugelli potranno essere disposti in maniera sovrapposta 160 (assemblaggio in parallelo) (Figura 4 b) consentendo in maniera contemporanea l'erogazione della nanofibra 70 su più elementi distinti di più di una fibra tessile 80.

L'unione tra le due disposizioni consentirà un assemblaggio misto in linea e sovrapposto 170 che consentirà l'erogazione di più strati della nanofibra 70 sia contemporaneamente su più punti della stessa fibra tessile 80 sia l'erogazione di uno strato della nanofibra 70 su punti distinti di diverse fibre tessili 80 permettendo di migliorare l'omogeneità delle nanofibre ed ottimizzare il processo produttivo.

In un'ulteriore realizzazione della presente invenzione possiamo avere una disposizione tridimensionale degli ugelli 20 tale da determinare una deposizione

delle nanofibre 70 sulla fibra tessile 80 in modo tale che le nanofibre vengano erogate sulla fibra tessile 80 da differenti punti dello spazio ottimizzando al massimo l'omogeneità della distribuzione di dette nanofibre 70.

Per quanto riguarda inoltre il singolo elemento collettore 40, questo può avere diverse forme (Figura 5) tra cui la forma rettangolare 310, oppure la forma cilindrica 320 oppure preferibilmente la forma triangolare 330; in questa particolare realizzazione della presente invenzione viene rappresentata più preferibilmente la forma a cuspidi 340 in cui l'elemento collettore a cuspidi possiede un'estremità appuntita 300 rivolta verso l'ugello 20 al fine di massimizzare il campo elettrostatico determinando una migliore deposizione della nanofibra 70 sulla fibra tessile 80.

In un'ulteriore realizzazione l'elemento collettore 40 può essere costituito da un filo metallico 350 (Figura 5) che funge da supporto attorno a cui si avvolge la fibra tessile 80 per poi accogliere la nanofibra 70.

Rispetto all'attuale stato dell'arte, le innovazioni proposte riguardano sia la flessibilità del prodotto, in virtù del fatto che può essere introdotto direttamente all'interno di un processo tessile, sia la capacità del dispositivo, che è in grado di funzionare in continuo stendendo la nanofibra 70 nella forma desiderata, direttamente sulla fibra tessile 80 mentre scorre nel generatore elettrostatico 30. L'adesione tra nano e micro fibra avviene in virtù delle condizioni operative. Queste permettono al solvente di evaporare dopo che le due fasi, la microfibra tessile 80 e la nanofibra 70, sono entrate stabilmente in contatto.

Il valore aggiunto impartito ad una comune microfibra tessile 80 mediante una funzionalizzazione superficiale nanometrica 70 risiede nella sua capacità di reazione ambientale secondo le cinetiche proprie del materiale nanostrutturato, trasferita stabilmente e durevolmente ad un substrato di facile processabilità tessile 80.

I vantaggi della tecnica descritta nella presente invenzione risiedono nella funzionalizzazione della fibra: la nanofibra 70 può infatti essere essa stessa un ricoprimento funzionale, a temperature e pressioni inferiori rispetto agli standard tessili normalmente utilizzati.

La deposizione di materiale avente struttura nanometrica 70 avviene da uno o più ugelli 20 operanti in geometrie adeguate rispetto al percorso della fibra 80. La configurazione del macchinario viene selezionata in ragione della quantità efficace di nanofibra 70 necessaria a funzionalizzare il substrato 80, delle caratteristiche operative desiderate e dell'interazione elettrostatica tra i flussi polimerici utilizzati.

L'utilizzo contestuale di più ugelli in linea (20, 20' e 20'') e sovrapposti (60, 60' e 60'') che concorrono al trattamento di un unico filato crea un sistema a maggiore produttività, e costituisce esso stesso un punto di innovazione. La disposizione degli ugelli multipli può essere ingegnerizzata per il trattamento dei singoli elementi costituenti il filato 80, previa de-torcitura quando necessario.

La stessa forma geometrica del collettore 40 è una importante innovazione, in quanto guida direttamente la direzionalità del getto e l'efficacia della deposizione della nanofibra 70 su un qualsiasi bersaglio tessile 80, essendo quest'ultimo in moto relativo rispetto all'ugello.

La tipologia e le caratteristiche delle nanofibre 70 depositate sul substrato tessile 80 fanno parte degli aspetti innovativi della presente invenzione. In particolare la composizione della soluzione polimerica liquida 10 fornisce proprietà che sono facilmente valorizzabili per una specifica applicazione.

Come soluzioni polimeriche utilizzate nel settore tessile vengono citate a titolo esplicativo ma non limitativo Poliammide, Poliestere, Poliuretano, Policarbonato e preferibilmente Fibroina (proteina della seta).

Introducendo nella soluzione polimerica liquida 10 una quantità limitata a un volume inferiore all'1% di particelle nanometriche polarizzabili è possibile influire ulteriormente sulla funzionalizzazione della fibra.

Come nanoparticelle polarizzabili inseribili nelle soluzioni polimeriche utilizzabili nel settore tessile vengono citate a titolo esplicativo ma non limitativo particelle di ossidi ceramici (di Titanio, di Alluminio) oppure nanoargille (silicati di alluminio di differente tipo e composizione) oppure nanotubi di carbonio.

Dette nanoparticelle sono particolarmente preferite nel settore tessile perché in grado di conferire ai tessuti elevata resistenza alla trazione e quindi alla rottura, contemporaneamente ad una grande flessibilità come anche un'elevata resistenza al calore.

La composizione della soluzione polimerica e la composizione dei polimeri nanocompositi potrà influenzare la struttura del sistema automatizzato a più ugelli determinando in modo particolare le dimensioni degli ugelli e le loro reciproche distanze.

I parametri di processo come velocità di scorrimento della fibra tessile 80, le dimensioni dell'ugello 20, la tensione applicata, ecc., sono propri del set-up e vengono applicati a seconda di ogni singolo materiale; la loro ottimizzazione consente una deposizione idonea ed è quindi oggetto di protezione della proprietà industriale.

La presente invenzione non deve, ovviamente, considerarsi limitata alle specifiche realizzazioni qui descritte, ma essa si estende ovviamente a tutte quelle combinazioni equivalenti o, ritenute ovvie sotto l'aspetto tecnico per un esperto medio del settore. Inoltre, nella precedente descrizione possono essere stati omessi alcuni particolari che però sarebbero evidenti per un esperto del settore dal punto di vista della realizzazione concreta e che, pertanto, non contribuirebbero a chiarire ulteriori aspetti essenziali ed innovativi della presente invenzione.

LISTA SIMBOLI DI RIFERIMENTO

100	sistema di erogazione automatizzato a più ugelli
10	soluzione polimerica
20	ugello micrometrico
40	elemento collettore
80	filato tessile
70	nanofibra
30	generatore elettrostatico ad alto voltaggio
90	campo elettrostatico
310	collettore rettangolare
320	collettore cilindrico
330	collettore triangolare
340	collettore a cuspid
350	elemento collettore costituito da un filo metallico
200	sistema di movimentazione
300	dosatore di flusso controllato elettronicamente
150	assemblaggio in serie degli ugelli
160	assemblaggio in parallelo degli ugelli
170	assemblaggio misto
700	tessuto composito costituito da nanofibre su microfibra

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la produzione di un tessuto composito (700) costituito da nanofibre (70) e fibra tessile (80) (Figura 1 e 2) **caratterizzato da** deposizione per mezzo di un campo elettrostatico (90) di almeno uno strato di soluzione polimerica liquida (10) sotto forma di nanofibre (70) su almeno una fibra tessile (80) comprendente:
 - a. almeno un sistema di erogazione automatizzato a più ugelli (100) della nanofibra (70) (Figura 4 c) direttamente su almeno una fibra tessile (80) costituito da almeno un sistema di ugelli micrometrici (20) automatizzati **caratterizzati da** una disposizione mista (170) degli ugelli (20) consistente nella disposizione di detti ugelli (20) in linea e sovrapposti tra loro in modo da erogare le nanofibre (70) per mezzo di detti ugelli (20, 20' e 20'') e poi (60, 60' e 60'') sia su più punti di una stessa fibra tessile (80) sia in punti distinti di diverse fibre tessili (80);
 - b. almeno un generatore (30) di un campo elettrostatico (90) ad alta tensione, essendo detto campo elettrostatico (90) applicato tra detto sistema di erogazione a più ugelli (100) e l'elemento collettore (40) in modo da avvolgere la fibra tessile (80);
 - c. almeno una soluzione da depositare, tipicamente una soluzione polimerica (10);
 - d. almeno un elemento collettore (40) **caratterizzato da** almeno un elemento collettore (40) avente una forma tipicamente a cuspide (340), con un'estremità appuntita (300) tale da guidare il convogliamento e lo stiramento della nanofibra (70) sulla fibra tessile (80) grazie al campo elettrostatico (30);
 - e. almeno un sistema di movimentazione (200) capace di sincronizzare il movimento e l'allineamento di almeno una fibra tessile (80) con il sistema di erogazione a più ugelli (100) in modo da accogliere omogeneamente e stabilmente la nanofibra stirata (70).

2. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui l'erogazione (100) della nanofibra (70) avviene tramite almeno un ugello (20) dotato di una dosatore controllato elettronicamente (300) in grado di erogare una soluzione polimerica fluida (10) con un flusso di 10 µg/h.
3. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui l'erogazione (100) della nanofibra (70) avviene tramite la disposizione in linea retta (assemblaggio in serie) (150) di almeno due ugelli (20, 20') permettendo la deposizione multipla di almeno due strati di nanofibra (70) su di un'unica fibra tessile (80) (Figura 4a).
4. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui l'erogazione (100) della nanofibra (70) avviene tramite la disposizione sovrapposta (assemblaggio in parallelo) di almeno 4 ugelli (160) (20, 20' e 60, 60') al fine di erogare uno strato di nanofibre (70) contemporaneamente su più fibre tessili distinte (Figura 4b).
5. Elemento collettore (40) secondo la rivendicazione 1 **caratterizzato dal fatto** di essere costituito da un filo metallico (350) atto a fungere da supporto per la fibra tessile (80) atto a ricevere la nanofibra (70) opportunamente distribuita (Figura 5).
6. Produzione di un tessuto composito (700) secondo le precedenti rivendicazioni **caratterizzato dall'**assemblaggio di almeno uno strato di nanofibra (70) su almeno una fibra tessile di microfibra (80) in movimento lineare.
7. Metodo secondo le precedenti rivendicazioni per la produzione di un tessuto composito (700) in cui l'elemento collettore (40) può avere forma rettangolare (310), oppure forma cilindrica (320) o più preferibilmente forma triangolare (330).
8. Metodo secondo le precedenti rivendicazioni per la produzione di un tessuto composito (700) in cui gli ugelli (20) hanno una disposizione tridimensionale atta a depositare la nanofibra (70) su di almeno una fibra tessile (80) in modo tale che detta nanofibra (70) venga depositata da differenti direzioni dello spazio.
9. Metodo secondo le precedenti rivendicazioni per la produzione di un tessuto

composito (700) in grado di funzionare di continuo.

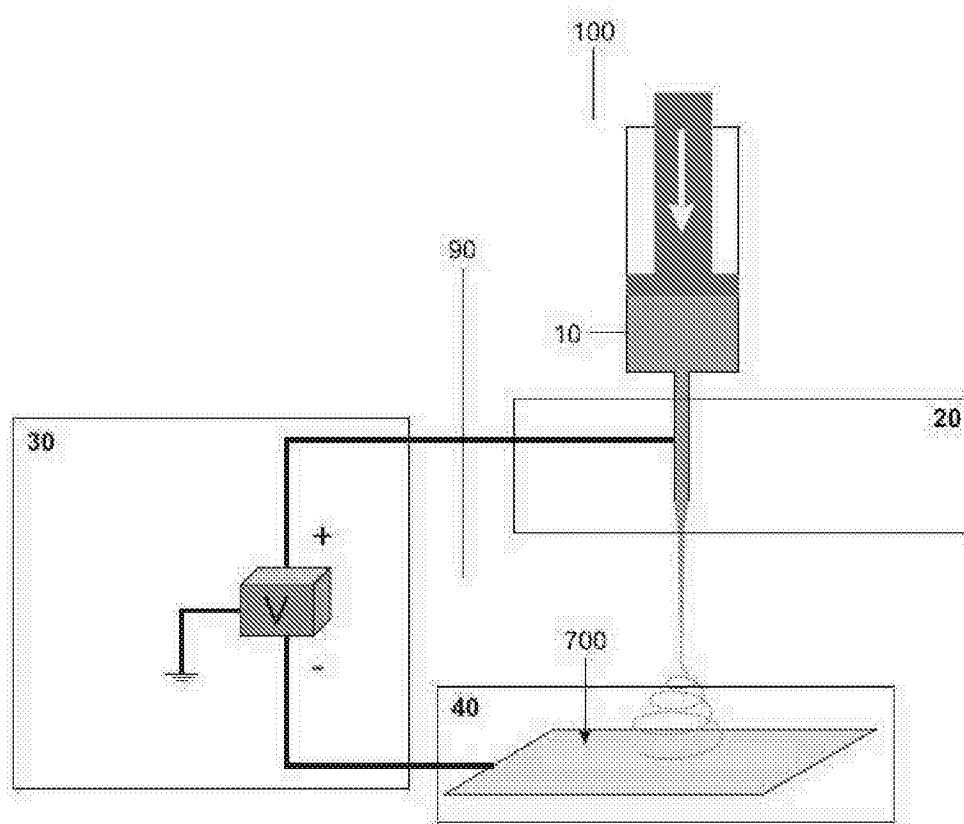


FIGURA 1

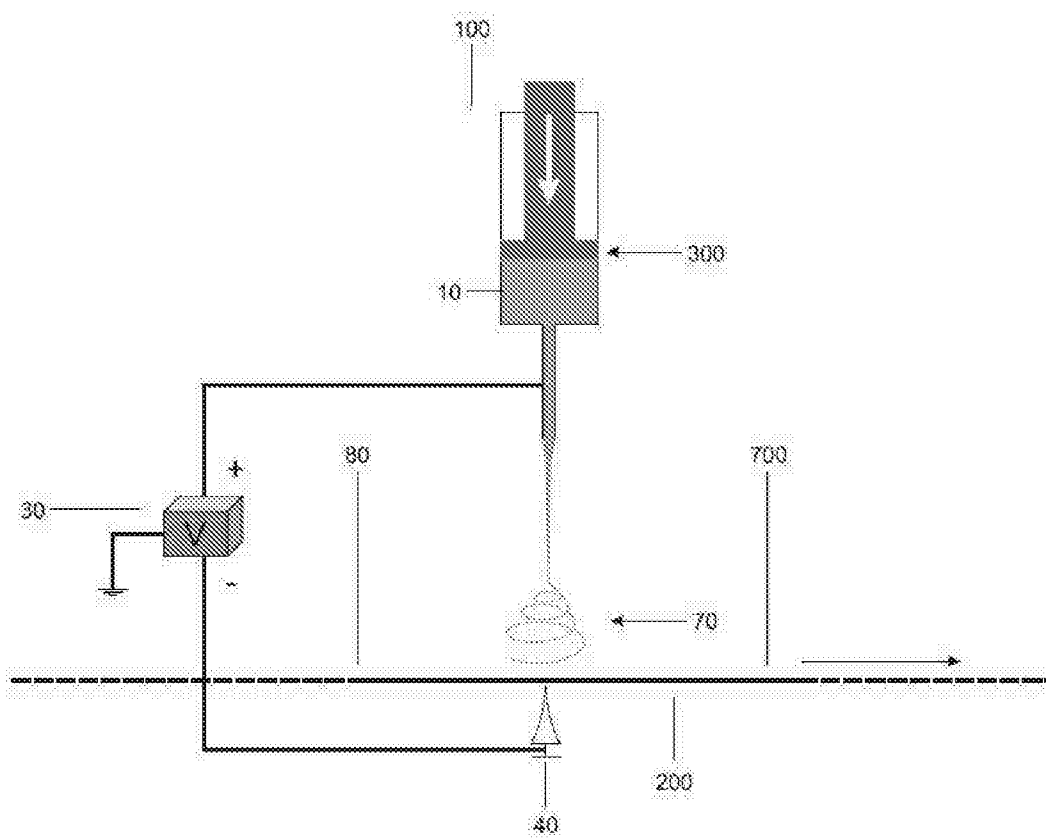


FIGURA 2

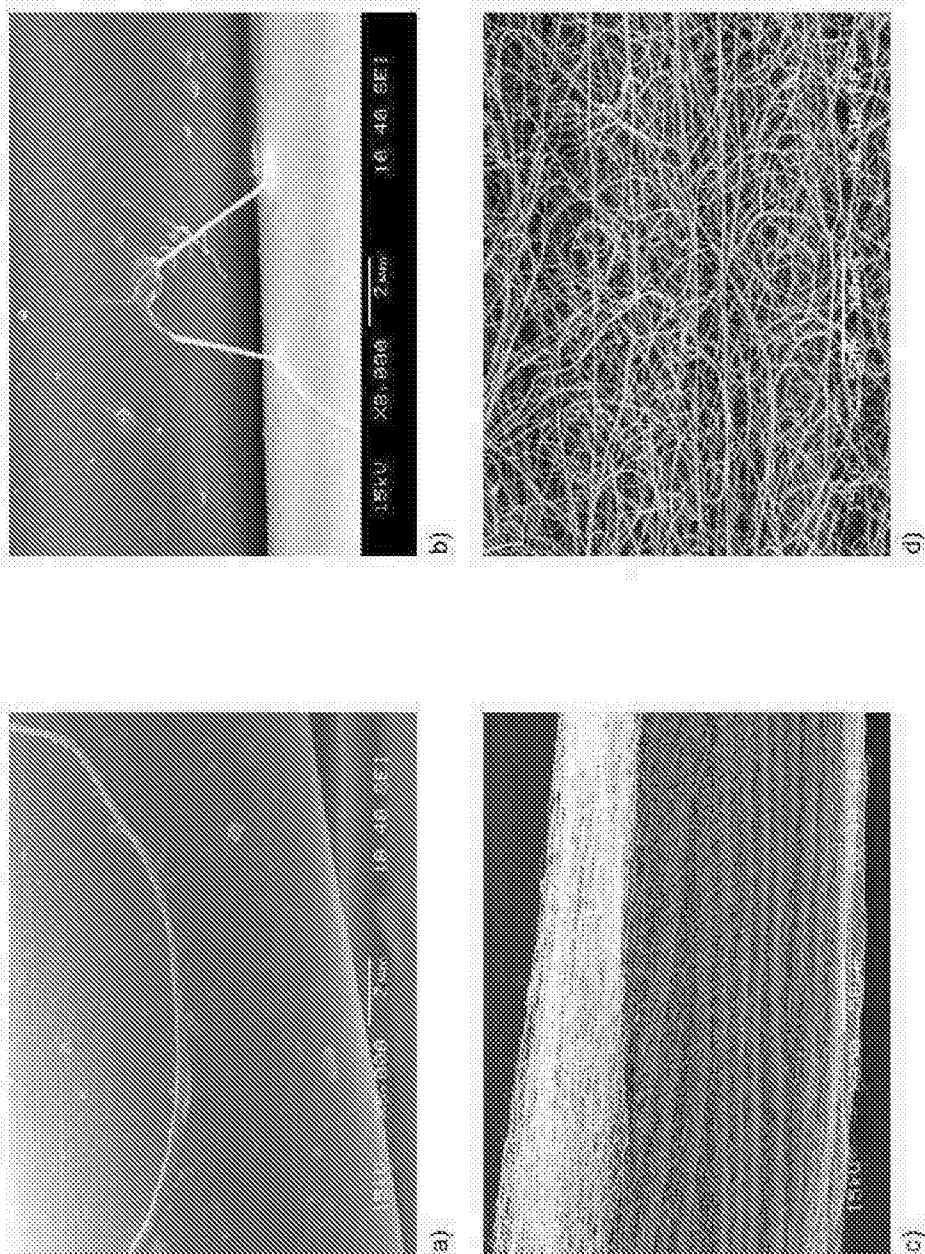


FIGURA 3

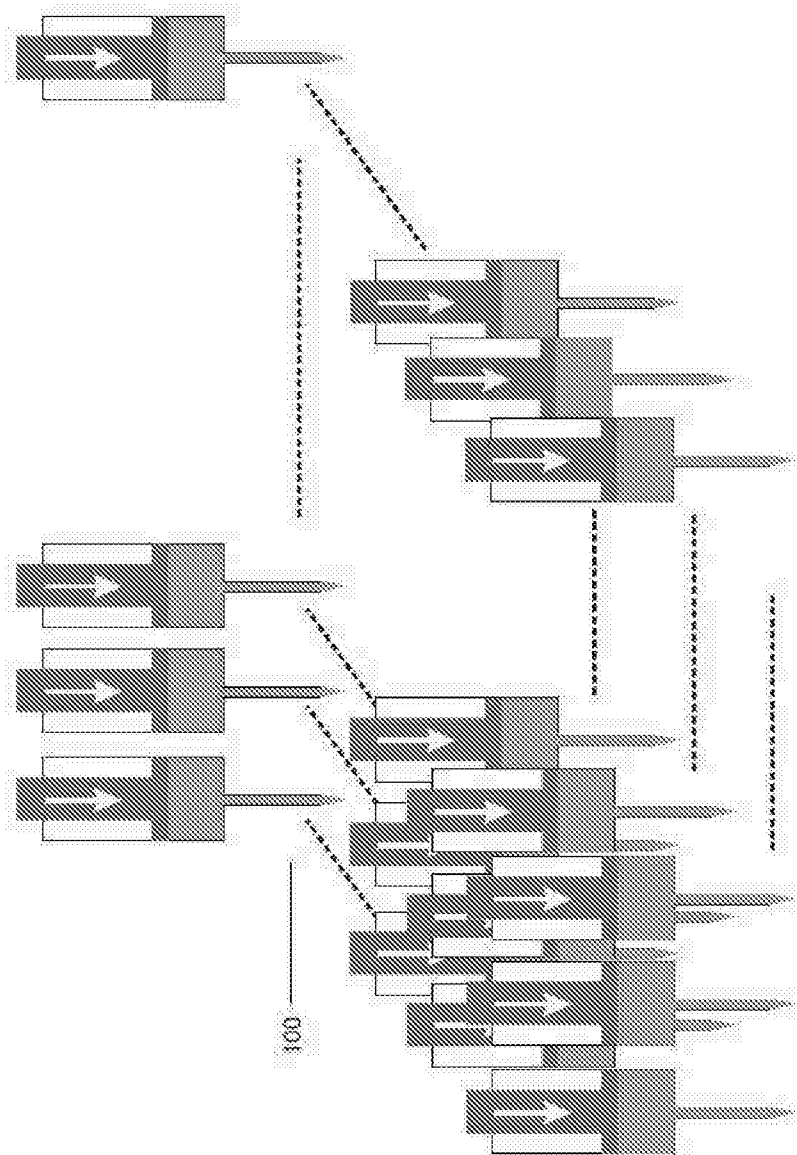


FIGURA 4

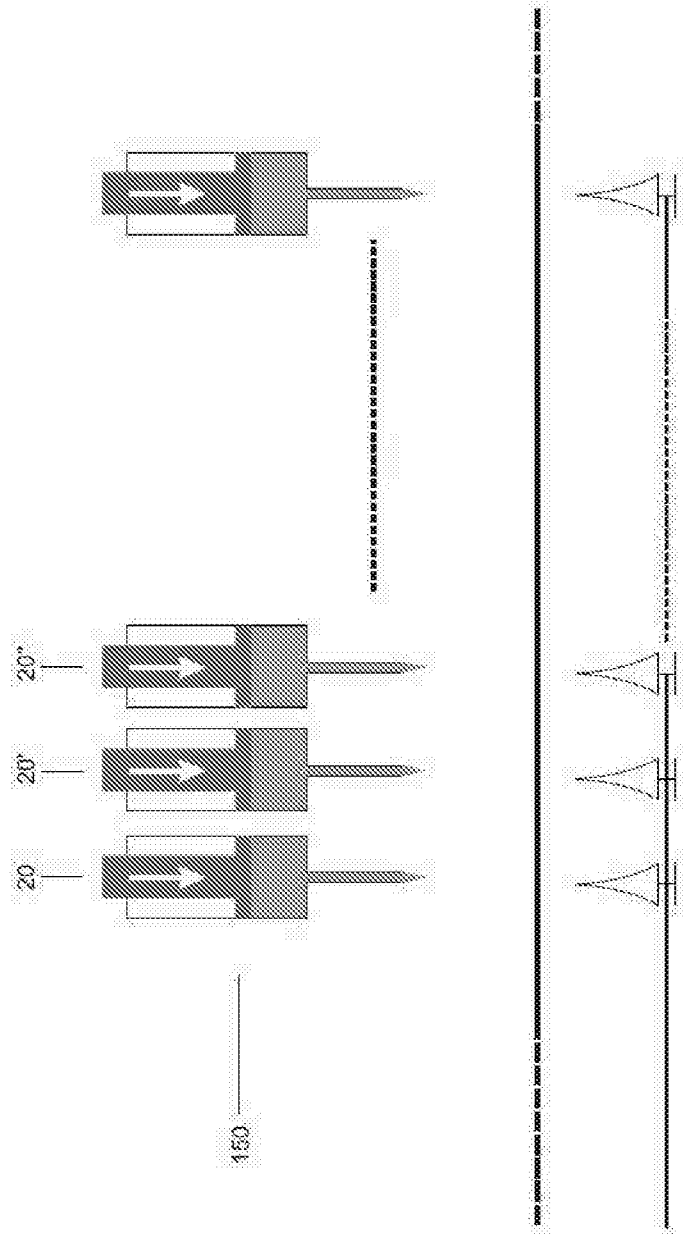


FIGURA 4a

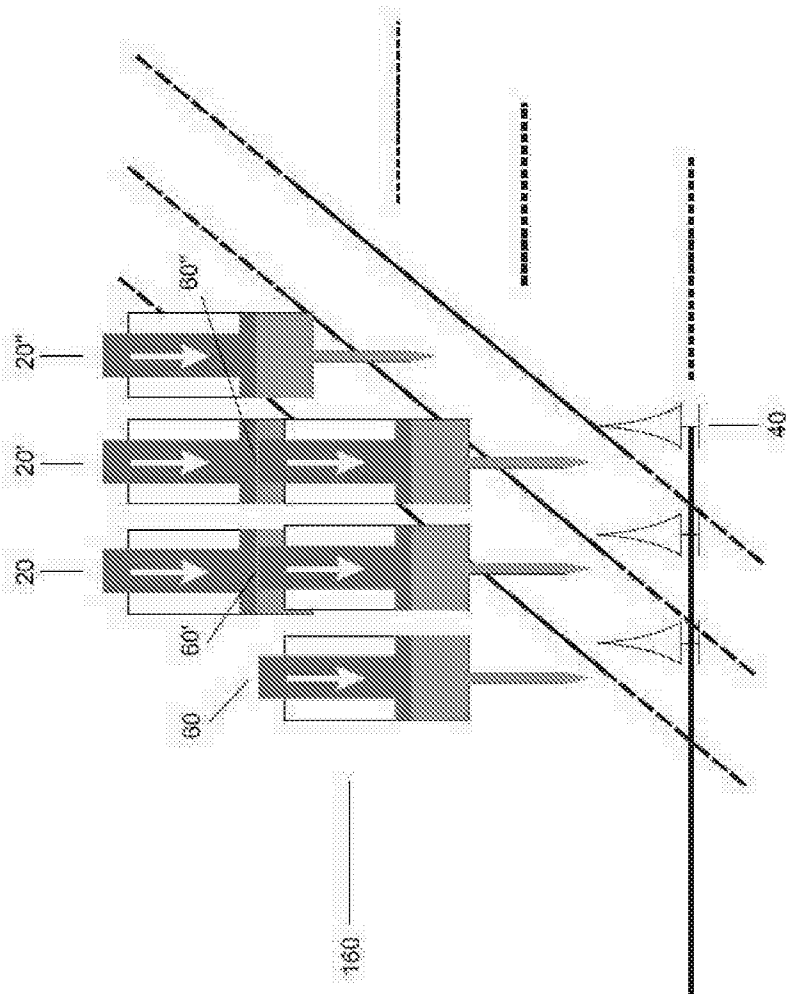
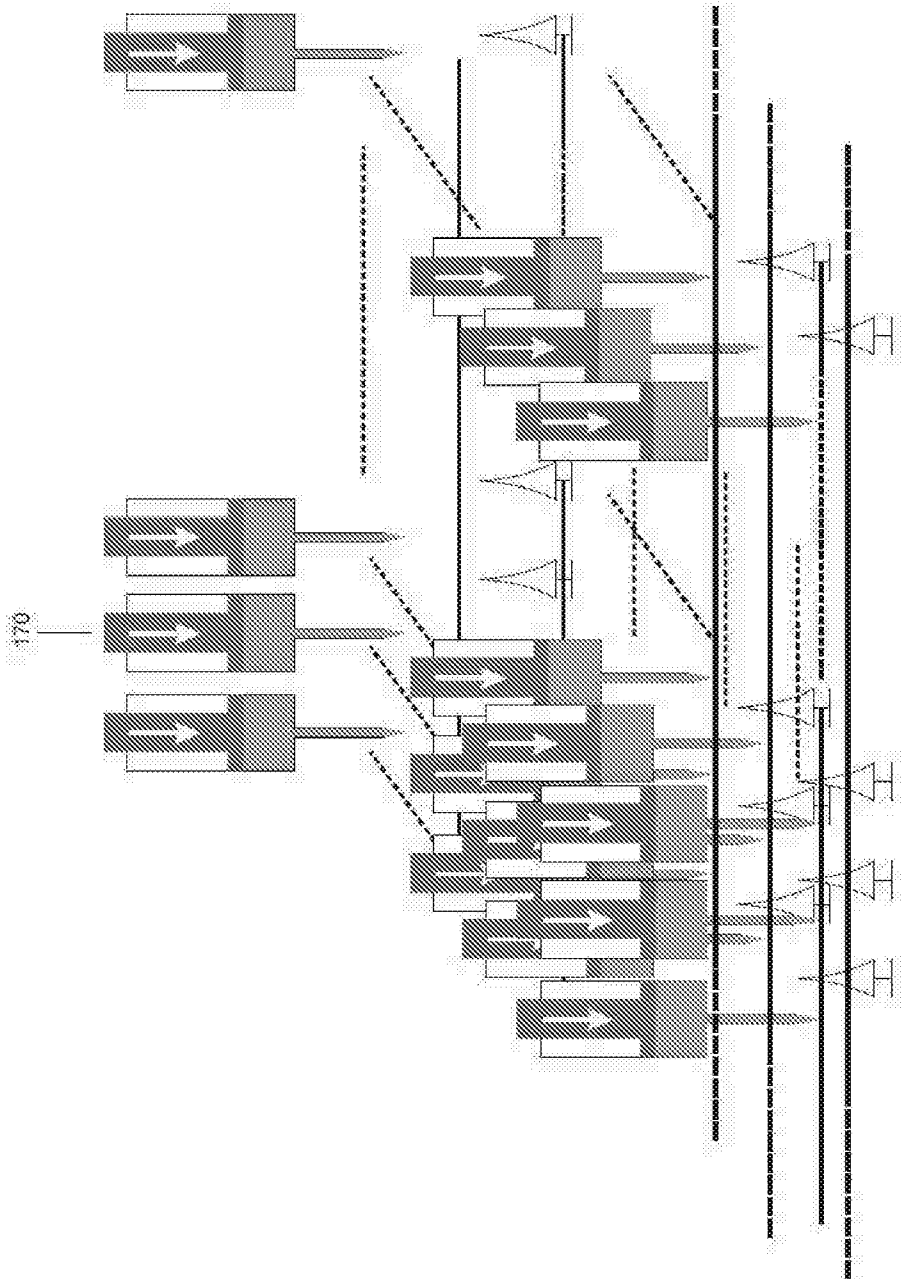


FIGURE 4b



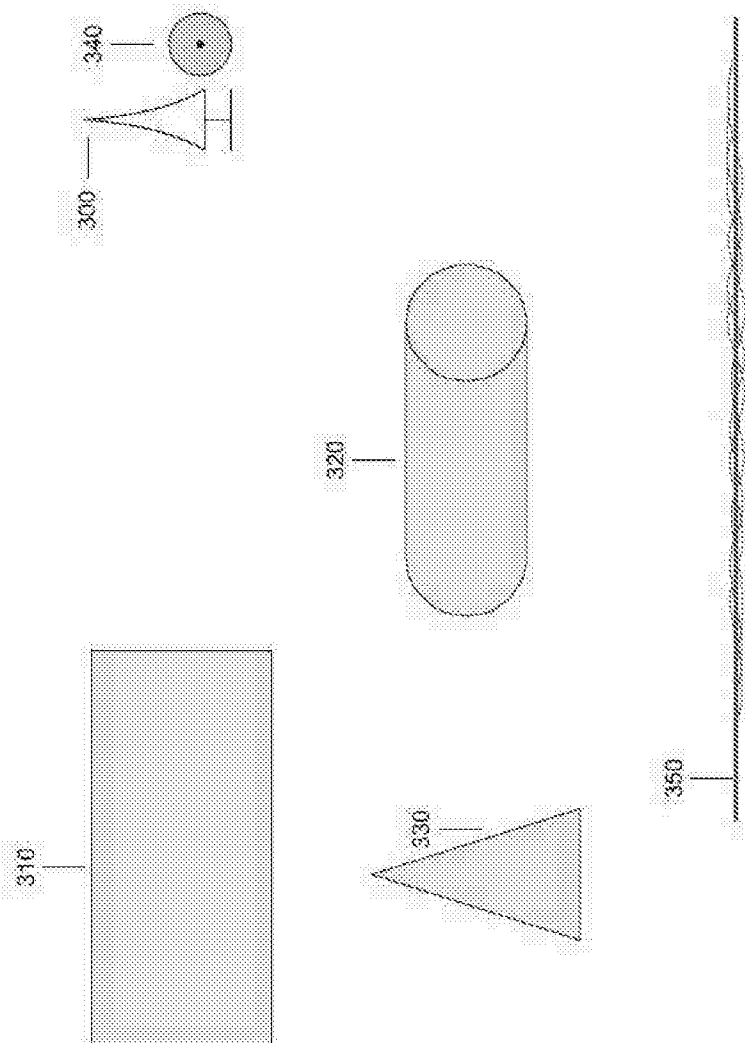


FIGURA 5