

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 037

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2009-238**
(22) Přihlášeno: **16.04.2009**
(40) Zveřejněno: **27.10.2010**
(Věstník č. 43/2010)
(47) Uděleno: **25.02.2015**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **08.04.2015**
(Věstník č. 14/2015)

B82B 3/00 (2006.01)
D01D 1/00 (2006.01)
D04H 1/728 (2012.01)
D04H 3/00 (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01)
D01D 1/06 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 299549 B6; CZ 299537 B6; US 1975504 A.

(73) Majitel patentu:
SPUR a.s., Zlín, CZ

(72) Původce:
Ing. Dušan Kimmer, CSc., Zlín, CZ
Ing. David Petráš, Frýdlant v Čechách, CZ
Ing. Miroslav Tomášek, Zlín – Malenovice, CZ
Ing. Ivo Vincent, CSc., Zlín, CZ
Ing. Lenka Lovecká, Ph.D., Zlín, CZ
Ing. Tomáš Dudák, Zlín, CZ
Ing. Zdeněk Dudák, CSc., Zlín, CZ

(74) Zástupce:
UTB ve Zlíně, Univerzitní institut, Ing. Jan Görig,
Nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby nanovláken a zvlákňovací
členy k provádění tohoto způsobu**

(57) Anotace:
Při výrobě nanovláken z polymerních roztoků technologií elektrospinningu se zvlákňovací členy, s výhodou v průběhu zvlákňovacího procesu ve směru své délky, postupně namáčejí do zvlákňovacího roztoku, postupně se z něj vynořují a postupně vstupují do elektrického pole. Při procesu elektrostatického zvlákňování dochází k lokální modifikaci tvaru ulpělé vrstvy zvlákňovaného polymerního roztoku a stimulaci vzniku Taylorových kuželů, nezbytných pro vlastní proces tvorby nanovláken. Zvlákňovací členy jsou zhotoveny z nekovových elektricky nevodivých materiálů s členitým povrchem a jsou v nosných prvcích uloženy tak, že jsou orientovány šikmo k hladině zvlákňovacího roztoku.

CZ 305037 B6

Způsob výroby nanovláken a zvlákňovací členy k provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby nanovláken z polymerních roztoků technologií elektrospinningu a dále zvlákňovacích členů k provádění tohoto způsobu.

10

Dosavadní stav techniky

Elektrospinning je vedle melt blown vláknotvorných technologií, procesů založených na odstřeďování polymerních roztoků a postupů založených na rozpouštění jednoho polymeru z multifibrilárních bikomponentních vláken, jednou z metod pro přípravu velmi tenkých polymerních vláken. Všechny metody elektrospinningu mají společnou tu skutečnost, že se při nich musí vytvářet Taylorův kužel, který vzniká deformací kapalinových útvarů (např. kapek polymerního roztoku) a z kterého se následně vytahují v elektrickém poli submikronová vlákna shromažďovaná na vhodném podkladu před sběrnou elektrodou. Jakmile elektrické síly překonají povrchové napětí roztoku, nabitý kapalný paprsek se v souvislém proudu začne uvolňovat z vrcholu (Taylorova kužele) kapky. Když paprsky dosáhnou vzdálenosti několika cm od kapky, nerovnováha mezi setrvačnými, elektrickými a povrchovými silami způsobí, že paprsky začnou tvořit expandující spirály na cestě mezi dvěma rozdílně nabitými elektrodami.

Nejčastěji používané metody elektrospinningu jsou založeny na kapiláře, přes kterou je polymer-
ní roztok vtlačován do elektrického pole. Širší komerční využití tohoto postupu je limitováno
nízkou účinností procesu, která je zvyšována uspořádáním s vysokým počtem trysek ve výro-
bních zařízeních – až 400 na čtvereční stopu (NanoStatics™, Columbus, OH, USA).

Jiné postupy zvyšování účinnosti procesu využívají rotujících ústrojí (váleček, konstrukce s hroty
a strunami), která jsou částečně ponořena do roztoku polymeru a na která je buď přímo anebo
přes roztok přiváděno vysoké napětí. Další zvyšování účinnosti procesu lze docílit i jejich řaze-
ním za sebe ve zvlákňujících ústrojích.

Princip, využívající rotujících a částečně ponořených elektrod různých tvarů z vodivého kovové-
ho materiálu do roztoku, obsahujícího vláknotvornou látku, byl popsán již v roce 1934 v patentu
US 1 975 504 týkajícím se výroby umělých vláken z přírodních polymerů a jejich derivátů v
elektrickém poli vytvořeném mezi dvěma elektrodami.

Jedno ze zařízení k výrobě nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním
využívající částečně ponořenou rotující elektrodu je předmětem patentové přihlášky PCT
2005/024101. Zařízení obsahuje zvlákňovací elektrodu ve tvaru válce, který se otáčí kolem své
hlavní osy a dolní částí povrchu se namáčí do polymerního roztoku. Polymerní roztok se povr-
chem válce vynáší do elektrického pole mezi zvlákňovací a sběrnou elektrodou, kde se vytvářejí
nanovlákná, která jsou unášena směrem ke sběrné elektrodě a před ní se ukládají na podkladový
materiál. Toto zařízení je schopno velmi dobře vyrábět nanovlákná z vodných polymerních roz-
toků.

Další zařízení podle patentu ČR 299537 obsahuje zvlákňovací elektrodu tvořenou soustavu lamel
uspořádaných radiálně a podélně kolem osy rotace zvlákňovací elektrody, přičemž lamely jsou
osázeny hroty, na kterých se vytvářejí Taylorovy kužely. Taková zvlákňovací elektroda je schop-
na vynášet dostatečné množství polymerního roztoku do nejvhodnějších míst elektrického pole
mezi zvlákňovací a sběrnou elektrodou a zároveň dobře zvlákňovat i nevodné roztoky polymerů.
Určitou nevýhodou je však náročnost výroby takové zvlákňovací elektrody, a v důsledku toho
pak i její cena.

55

Z patentu SRN 101 36 255 je známo zařízení pro výrobu vláken z roztoku nebo taveniny polymeru, obsahující alespoň dvě zvláknovací elektrodová ústrojí, z nichž každé je tvořeno soustavou rovnoběžných drátů uložených na dvojici nekonečných pásů opásaných kolem dvou vodících válců, které jsou uloženy nad sebou, přičemž dolní vodící válec zasahuje do roztoku nebo taveniny polymeru. Mezi těmito dvěma zvláknovacími elektrodovými ústrojími je vedena textilie jako protielektroda, přičemž zvláknovacími elektrodovými ústrojími je současně tvořen nános na lícovou i roubovou stranu textilie. Zvláknovací elektroda je připojena ke zdroji vysokého napětí, protielektroda je tvořena elektricky vodivým obíhajícím pásem. Roztok nebo tavenina polymeru jsou vynášeny pomocí drátů do elektrického pole mezi zvláknovací elektrodou a protielektrodou, kde se vytvářejí z roztoku nebo taveniny polymeru vlákna, která jsou unášena k protielektrodě a dopadají na textilií umístěnou před ní. Nevýhodou je dlouhá doba pobytu roztoku nebo taveniny polymeru v elektrickém poli, neboť roztok i tavenina polymeru v průběhu zvláknovacího procesu mění svoje vlastnosti, což vede i ke změnám parametrů vytvářených vláken, zejména jejich průměrů. (Pro nánosy s konstantními vlastnostmi během dlouhodobého procesu je vhodná optimalizace zvláknovaného polymerního roztoku a především vlastností samotného polymeru jako např. dle PV 2008–849). Další nevýhodou je uložení drátů zvláknovací elektrody na dvojici nekonečných pásů, které buď jsou elektricky vodivé a velmi negativně ovlivňují elektrické pole vytvářené mezi zvláknovací elektrodou a protielektrodou, nebo jsou elektricky nevodivé a vysoké napětí se na dráty zvláknovacích elektrod přivádí pomocí kluzných kontaktů, a to přednostně na jeden až tři dráty, což dělá zvláknovací zařízení zbytečně složité.

Tyto nedostatky do určité míry řeší zařízení podle dalšího českého patentu 299549. Cílem vynálezu zde bylo vytvořit jednoduchou a spolehlivou zvláknovací elektrodu do zařízení pro výrobu nanovláken elektrostatickým zvláknováním polymerních roztoků. Tohoto je zde dosaženo rotační zvláknovací elektrodou obsahující dvojici čel, mezi nimiž jsou uloženy drátem tvořené zvláknovací členy (kovové struny) rozdělené rovnoměrně po obvodu čel, přičemž podstata vynálezu spočívá v tom, že čela jsou vytvořena z elektricky nevodivého materiálu a všechny zvláknovací členy jsou navzájem elektricky vodivé spojeny. Takto vytvořená rotační zvláknovací elektroda je schopna zvláknovat vodné i nevodné polymerní roztoky a po celé své délce dosahuje poměrně rovnoměrného zvláknovacího účinku. Vzájemného elektrického spojení všech zvláknovacích členů je dosaženo jejich vytvořením z jedné kovové struny napnuté střídavě od jednoho čela ke druhému v drážkách nebo otvorech vytvořených po obvodu čel. Kovové struny ale nemají žádnou nasákavost zvláknovaného polymerního roztoku, což se ukázalo jako vlastnost, která pozitivně ovlivňuje rovnoměrnost nánosu a vede k plošným nanovláknovým útvarům s úzkou distribucí průměrů nanovláken.

V nedávné době byly publikovány také nové metody elektrospinningu: vznik vláknotvorných míst při procesu elektrospinningu lze jednoduše docílit při vytlačování polymerních roztoků sadou otvorů (0,5 mm a menší) ve stěnách válce, přičemž otvory jsou umístěny v dostatečné vzdálenosti (1 cm) pro docílení jednotných a stabilních kuželovitých výstupů polymerních roztoků (Theron S. A., Yarin A. L., Zussman E., Kroll E., Polymer 2006; 46(9): 2889–2899).

Vytvoření proudů paprsků polymerního roztoku v elektrickém poli lze dosáhnout i zavedením vysokého napětí do plynových bublin na povrchu polymerního roztoku. Teoreticky byl tento postup popsán na mýdlových bublinách Wilsonem a Taylorem (Wilson C.T.R., Taylor G. I.; Proceeding of the Cambridge Philosophical Society, Mathematical and Physical Science 1925;22:728–730).

Paprsky se neochotně vytvářejí z plochých povrchů polymerních lázní nebo filmů, ale snadno startují ze zakřivených povrchů bublin na jinak rovném povrchu polymerní lázně. Další způsob jak docílit zakřivení povrchu je foukáním vzduchu proti filmu, vytvářeném na kovové síti. Toto uspořádání popisují ve svých pracích Sunthornvarabhas, J., Chase G. G., a Reneker D. H. z The University of Akron, OH, USA.

Jiná metoda používá k narušení povrchu polymerního roztoku magnetické pole (Yarin A. L., Zussman E.; Polymer 2004;45;2977–2980).

Elektrody s kovovými prvky anebo kovovými strunami nevytvářejí dostatečně homogenní nano-
 5 sy, na nanoútvarech jsou patrné oblasti s rozdílnými plošnými hmotnostmi, rovněž fyzikálně-
 mechanické vlastnosti nanoútvárů (pevnost v tahu, moduly, tažnost) jsou na různých místech
 vyrobených nanoútvárů velmi rozdílné a tudíž aplikační vlastnosti, jako např. tlakový spád a zá-
 chyt prachových částic při filtraci vzduchu, pak nejsou po celém materiálu stejné. Je tomu tak
 10 v důsledku toho, že u kovových elektrod s hroty nebo kapilárami jsou místa vytváření a počet
 Taylorových kuželů předem dány, což má za následek určité pravidelné rytmy v uspořádávání
 nanovláken a tedy i nerovnoměrnost vlastností po ploše nanoútvárů. Naopak čistě hladké elektro-
 dy s nízkou členitostí povrchu ve všech rozměrech mohou tento nedostatek odstraňovat, neboť
 15 místa vzniku Taylorových kuželů jsou nahodilá. Vyžadují však roztoky s vysokou relativní per-
 mitivitou blízkou nebo rovné hodnotě vody ($\epsilon_r = 81$). U nevodných roztoků s nízkou hodnotou
 permitivity ($\epsilon_r \leq 50$) k tvorbě nanovláken z rovných ploch nedochází buď vůbec, nebo jen velmi
 neochotně, což lze někdy řešit jen velkým přídavkem nízkomolekulárních a polárních aditiv
 (především solí), které pak limitují použitelnost takto připravených nanovláken.

Pro docílení rovnoměrného homogenního nánosu je žádoucí, aby počet míst, na kterých se vytvá-
 20 řejí Taylorovy kužely, byl co největší. Toho lze docílit použitím uspořádání, které je předmětem
 tohoto vynálezu.

Podstata vynálezu

25 K odstranění výše uvedených nedostatků přispívá do značné míry způsob výroby nanovláken
 z polymerních roztoků technologií elektrospinningu, při němž se použijí zvlákňovací členy
 z nekovových, elektricky nevodivých materiálů s členitým povrchem.

30 Ty se s výhodou v průběhu zvlákňovacího procesu ve směru své délky postupně namáčejí do
 zvlákňovacího roztoku, postupně se z něj vynořují a postupně vstupují do elektrického pole. Při
 tom během procesu elektrospinningu dochází k lokální modifikaci tvaru ulpělé vrstvy zvlákňova-
 ného polymerního roztoku a stimulaci vzniku Taylorových kuželů, nezbytných pro vlastní proces
 tvorby nanovláken.

35 Zvlákňovací členy k provádění způsobu podle vynálezu jsou zhotoveny z nekovových, elektricky
 nevodivých materiálů s členitým povrchem a jsou v nosných prvcích uloženy tak, že jsou orien-
 továny šikmo k hladině zvlákňovacího roztoku.

40 Elektricky nevodivými materiály zvlákňovacích členů jsou s výhodou materiály vykazující smáč-
 čivost a nasákavost pro zvlákňovaný polymerní roztok. Především se může jednat o textilní vlák-
 na, nitě nebo příze, případně též o tyčinky nebo tyče z nevodivého materiálu se zdrsňeným povr-
 chem.

45 Konkrétním elektricky nevodivým materiálem zvlákňovacích členů může přírodní materiál,
 zejména ze skupiny zahrnující přírodní hedvábí, bavlnu, len, vlnu, celulózu, sklo, čedič a/nebo
 syntetický polymer, zejména ze skupiny zahrnující polyester, polyamid, polyurethanový elasto-
 lan, viskózu, polypropylen, polyakrylát a polyamid.

50 Aplikace nasákavých, nevodivých materiálů s mikroskopicky členitými povrchy, které jsou před-
 mětem tohoto vynálezu, představuje efektivní postup k zajištění reprodukovatelnosti a zvýšení
 účinnosti procesu, které jsou nezbytné pro masové uplatnění technologie elektrospinningu pro
 realizaci výrob nanoútvárů s požadovanými strukturami a vlastnostmi.

Objasnění výkresů

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží přiložené výkresy, kde představuje

- 5 obr. 1 – snímek nanoútvárů připravených za použití zvlák. ústrojí se čtyřmi horizontálně uspořádanými nitěmi z polyesterové (65 %) a bavlněné stříže (35 %) – zvětšení 1500x;
 obr. 2 – snímek nanoútvárů připravených za použití zvlák. ústrojí se čtyřmi horizontálně uspořádanými nitěmi z polyesterové (65 %) a bavlněné stříže (35 %) – zvětšení 5000x;
 obr. 3 – snímek nanoútvárů připravených za použití zvlákňovacího ústrojí se čtyřmi horizontálně uspořádanými nitěmi z bavlněné stříže – zvětšení 1500x;
 10 obr. 4 – snímek nanoútvárů připravených za použití zvlákňovacího ústrojí se čtyřmi horizontálně uspořádanými nitěmi z bavlněné stříže – zvětšení 5000x;

Příklady uskutečnění vynálezu

15

Příklad 1

Zvlákňovací roztok: Polyurethan (dále jen PU) v dimethylformamidu (dále jen DMF).

20

Složení PU: Molární poměr 4,4'-difenylmethandiisokyanát (dále jen MDI) : poly(3-methyl-1,5pentandiol)-alt-(kyselina adipová a isoftalová) s molární hmotností $M \sim 2000$ (dále jen PAIM) : 1,4 butandiol (dále jen BD) = 6 : 1 : 5; hmotnostní poměr tvrdých segmentů $w(HS) = 0,5012$.

25

Způsob syntézy: Postup s postupným přidavkem jednotlivých komponent (per partes), kdy k vysušenému PAIM byl za míchání v prvním kroku přidán MDI (molární poměr PAIM : MDI = 1 : 2,05) a po dobu 2 h byl při 90 °C syntetizován předpolymer. Ve druhém kroku bylo přidáno rozpouštědlo DMF (na 50% roztok) a v přebytku všechen prodlužovač řetězců (BD). Po 1 h reakce byl ve třetím kroku přidán zbývající diisokyanát, polyadice byla udržována po dobu dalších 2 h při 90 °C s postupným ředěním až na koncentraci $c = 12,8 \%$ při $\eta = 1,43 \text{ Pa.s}$. Před zvlákňováním v elektrickém poli byla pomocí TEAB upravena vodivost na $\chi = 166 \mu\text{S/cm}$.

30

Podmínky elektrospinningu: Rotující zvlákňující ústrojí, máčené v zásobníku s roztokem polymeru, se čtyřmi horizontálně (vodorovně s hladinou roztoku polymeru) uspořádanými nitěmi z polyesterové (65 %) a bavlněné stříže (35 %) s délkovou měrnou hmotností 89 tex, vzdálenost mezi čely = 20 cm, napětí přiváděné do vaničky s PU roztokem $U = 75 \text{ kV}$, vzdálenost zvlákňovacího ústrojí od sběrné elektrody $D = 18 \text{ cm}$, rychlost otáčení zvlákňovacího ústrojí = 7 ot/min., rychlost posunu sběrného podkladu – antistaticky upravená netkaná vláknitá vrstva na bázi PP (PPNVV) = 16 cm/min.

35

40

Takto připravené nanoútvary (viz snímky na obr. 1 a,b) vykazují lepší mechanické vlastnosti stanovené při tahové zkoušce než je tomu u plošných nanoútvárů, připravených s rotující šestilamelovou kovovou elektrodou s 27 hroty na každé lamele. Při aplikaci elektrody se strunami z nevodivého materiálu se Youngův modul zvýšil z 30,1 MPa na 57,9 MPa.

45

Příklad 2

50 Všechny podmínky stejné jako v příkladě č. 1, jen místo čtyř horizontálně uspořádaných nití, bylo použito uspořádání se třemi nitěmi (PES/bavlna 70/30, 75 tex) šikmo orientovanými tak, aby docházelo k postupnému vnořování nitě z roztoku polymeru. Nanovláknna tvořící nanoútvary měly průměrnou hodnotu svých průměrů 185 nm, což je o 23 % nižší hodnota, než jaké se podařilo docílit při aplikaci měděných strun, přičemž distribuce těchto průměrů byla užší a poro-

sita nanoútvárů (Airfactor) klesla z 81,75% na 75%, což pozitivně ovlivňuje filtrační schopnosti (záchyt) nanoútvárů. Vlastnosti funkčních členů a vláknotvorné schopnosti se během 9 h procesu nezměnily (jak k tomu dochází např. u měděných drátů – deformace).

5

Příklad 3

Všechny podmínky stejné jako v příkladě č. 1, jen místo zvlákňovacího členu z PES a bavlny (65/35, 89 tex) byla použita bavlněná stříž (100%, 120 tex). Vytvořené kruhové struktury vláken (viz snímky na obr. 2 a,b) vykazovaly rozdílné mechanické a filtrační vlastnosti než útvary tvořené rovnými nanovláknými dle příkladu 1 (viz snímky na obr. 1 a,b).

10

Příklad 4

15

Všechny podmínky stejné jako v příkladě č. 2, jen jako struna byl použit polypropylenový fibrovaný pásek.

20

Plošné hmotnosti nanoútvárů a průměry nanovláken sledované pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM, JEOL, Tokyo, Japonsko) byly během 3 h procesu při relativní vlhkosti 26,5 % stejné.

Příklad 5

25

Všechny podmínky stejné jako v příkladě č. 2, jen jako struna byla použita čedičová příze s ochranným zákrutem 80 ot./m.

30

Příklad 6

Všechny podmínky stejné jako v příkladě č. 1, jen místo čtyř horizontálně uspořádaných nití, bylo použito uspořádání se šesti šikmo orientovanými nitěmi.

35

Příklad 7

Všechny podmínky stejné jako v příkladě č. 2, jen místo strun byly použity čtyři PP tyčinky fixované v čelech zvlákňovacího ústrojí. Povrch zvlákňovacích členů byl před aplikací upraven smírkovým papírem k vytvoření mikroskopických defektů vláknitého charakteru na povrchu PP.

40

Příklad 8

45

Zvlákňovací roztok: 16 % polyvinylalkohol ve vodě.

50

Podmínky elektrospinningu: Rotující zvlákňující ústrojí, máčené v polymerním roztoku, se třemi horizontálně uspořádanými nitěmi z polyesterového hedvábí s délkovou měrnou hmotností 69 tex, vzdálenost mezi čely = 20 cm, napětí přiváděné do vaničky s PU roztokem $U = 75$ kV, vzdálenost zvlákňovacího ústrojí od sběrné elektrody $D = 18$ cm, rychlost otáčení zvlákňovacího ústrojí = 7 ot/min., rychlost posunu sběrného podkladu – antistaticky upravená netkaná vláknitá vrstva na bázi PP (PPNVV) = 16 cm/min.

Příklad 9

Podmínky stejné jako v příkladě č. 8, jen struny byly uspořádány šikmo a byly vyrobeny z polyamidového hedvábí.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Způsob výroby nanovláken z polymerních roztoků technologií elektrosponingu, **v y z n a -**
č u j í c í s e t í m, že se při něm použijí zvlákňovací členy z nekovových, elektricky nevodi-
 vých materiálů s členitým povrchem, které se v průběhu zvlákňovacího procesu ve směru své
 15 délky postupně namáčejí do zvlákňovacího roztoku, postupně se z něj vynořují a postupně vstu-
 pují do elektrického pole, přičemž během procesu elektrosponingu dochází k lokální modifikaci
 tvaru ulpělé vrstvy zvlákňovaného polymerního roztoku a stimulaci vzniku Taylorových kuželů,
 nezbytných pro vlastní proces tvorby nanovláken.
- 20 2. Zvlákňovací členy k provádění způsobu podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že
 jsou zhotoveny z nekovových, elektricky nevodivých materiálů s členitým povrchem a jsou
 v nosných prvcích uloženy tak, že jsou orientovány šikmo k hladině zvlákňovacího roztoku.
3. Zvlákňovací členy k podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jsou zhotoveny
 25 z materiálů vykazujících smáčivost a nasákavost pro zvlákňovaný polymerní roztok.
4. Zvlákňovací členy podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jsou tvořeny textilními
 vlákny, nitěmi nebo přízí.
- 30 5. Zvlákňovací členy podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jsou tvořeny tyčinkami
 nebo tyčemi z nevodivého materiálu se zdrsňeným povrchem.
6. Zvlákňovací členy podle některého z nároků 2 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že elek-
 tricky nevodivým materiálem je přírodní materiál, zejména ze skupiny zahrnující přírodní hedvá-
 35 bí, bavlnu, len, vlnu, celulózu, sklo, čedič a/nebo syntetický polymer, zejména ze skupiny zahr-
 nující polyester, polyamid, polyurethanový elastolan, viskózu, polypropylen, polyakrylát a poly-
 aramid.

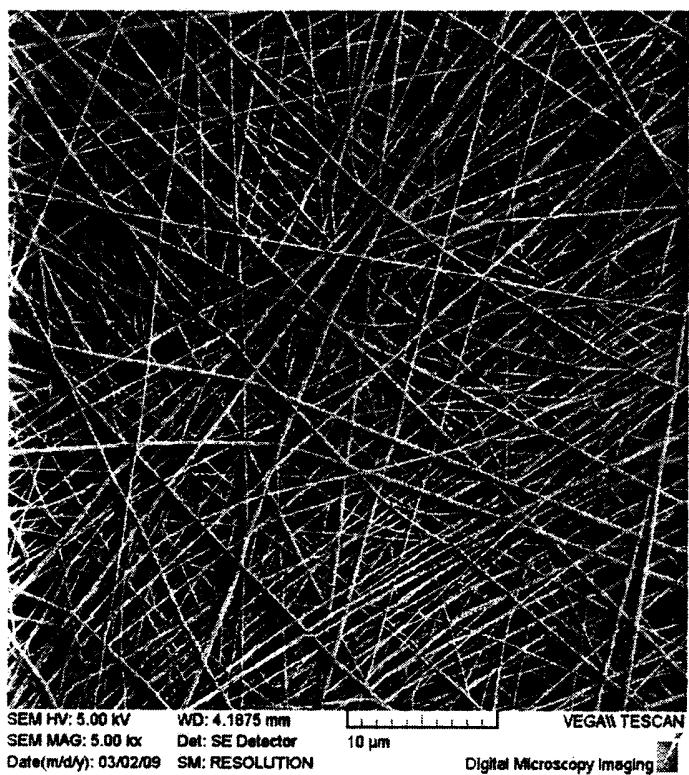
40

2 výkresy

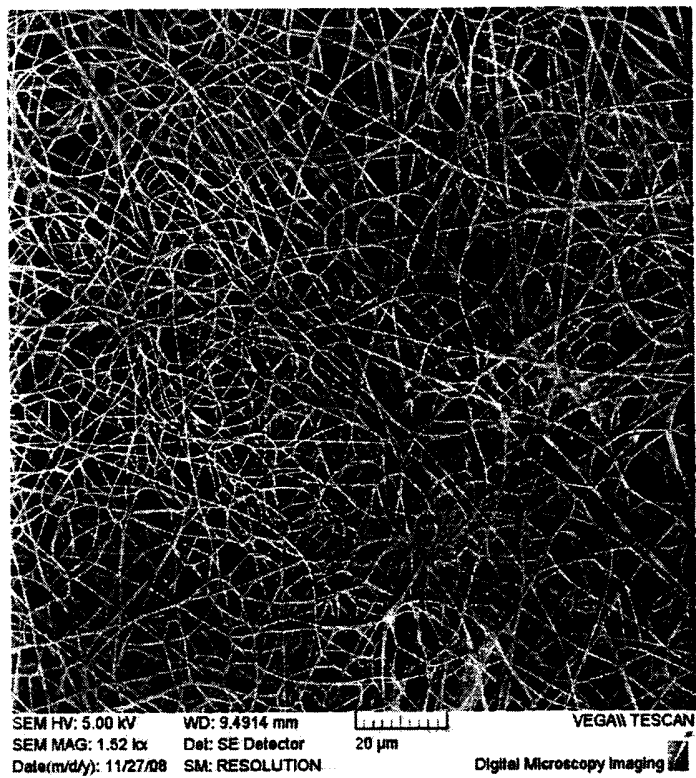
CZ 305037 B6



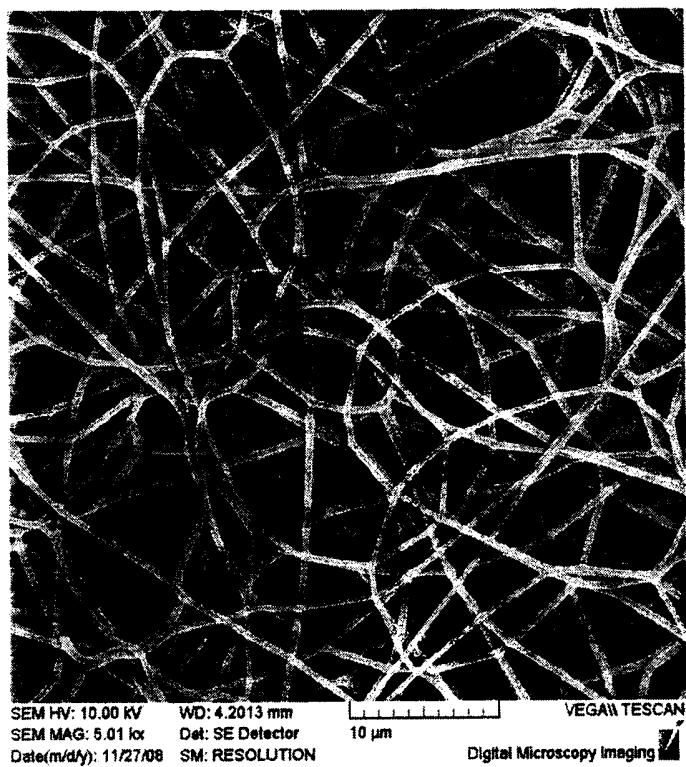
Obr. 1a



Obr. 1b



Obr. 2a



Obr. 2b

Konec dokumentu
