

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2017-297**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



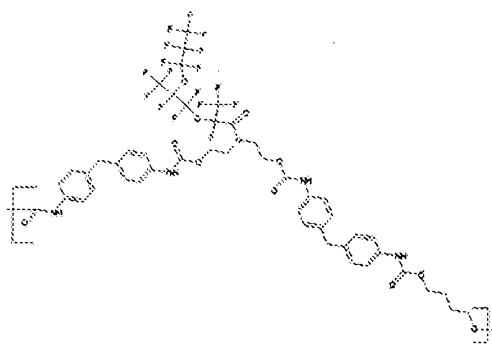
ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25.05.2017**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **05.12.2018**  
(Věstník č. 49/2018)

**B32B 5/26** (2006.01)  
**B32B 5/02** (2006.01)  
**B32B 27/40** (2006.01)  
**B32B 27/02** (2006.01)  
**B82B 3/00** (2006.01)  
**B82Y 40/00** (2011.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)  
**D01F 8/14** (2006.01)  
**D06N 7/04** (2006.01)  
**D06M 17/10** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/83** (2006.01)

- (71) Přihlašovatel:  
ELMARCO s.r.o., Liberec, Liberec XI-Růžodol I,  
CZ
- (72) Původce:  
Mgr. Tereza Štajerová, Liberec, Liberec VI-  
Rochlice, CZ  
Mgr. Ivan Ponomarev, Ph.D., Liberec, Liberec XV-  
Starý Harcov, CZ
- (74) Zástupce:  
Ing. Dobrosav Musil, patentová kancelář, Ing.  
Dobroslav Musil, Zábrdovická 801/11, 615 00 Brno  
Židenice, Zábrdovice



- (54) Název přihlášky vynálezu:  
**Nanovláknenná membrána a způsob její  
výroby, a textilní kompozit obsahující tuto  
nanovláknennou membránu a způsob jeho  
výroby**

- (57) Anotace:  
Řešení se týká nanovláknenné membrány, která je  
tvořená alespoň jednou vrstvou nanovláken, která  
obsahuje alespoň 60 % nanovláken  
z modifikovaného polyuretanu s molekulovou  
hmotností 50 000 až 250 000 Da, s výhodou 70 000  
až 110 000 Da. Tento materiál přitom membráně  
poskytuje nejen vysokou prodyšnost, hydrofobitu a  
olefobitu, ale současně i trvanlivost těchto  
parametrů i po několika cyklech praní. Řešení se  
dále týká také způsobu výroby této nanovláknenné  
membrány, textilního kompozitu, který obsahuje  
alespoň jednu takovou nanovláknennou membránu, a  
způsobu výroby takového kompozitu.

## Nanovláknenná membrána a způsob její výroby, a textilní kompozit obsahující tuto nanovláknennou membránu a způsob jeho výroby

### 5 Oblast techniky

Vynález se týká nanovláknenné membrány a způsobu její výroby. Vynález se dále týká také textilního kompozitu, který obsahuje alespoň jednu takovou nanovláknennou membránu, a způsobu výroby tohoto kompozitu.

10

### Dosavadní stav techniky

Pro výrobu tzv. funkčního oblečení a outdoorového vybavení se v současné době využívá celá řada textilií, které nejsou průchozí pro vodu v kapalném stavu, ale přitom jsou paropropustné. Jejich úkolem je bránit průniku vody z vnějšího prostředí a současně umožňovat odvod vodní páry z vnitřního prostředí, a tím udržovat svého uživatele v co nejvyšším komfortu. Tyto textilie jsou obvykle tvořeny dvěma nebo třemi vrstvami a jejich princip je založen na tom, že póry alespoň jedné z těchto vrstev jsou tak malé, že jimi nepronikne voda v kapalném stavu, ale přitom dostatečně velké na to, aby jimi pronikla vodní pára. Toho se obvykle dosáhne buď použitím mikroporézní a/nebo hydrofobní membrány (např. Gore-Tex), nebo úpravou běžné textilie nanosením povlaku, resp. její impregnací hydrofobním prostředkem (obvykle na bázi modifikovaného polyuretanu apod.).

Většina těchto textilií dosahuje srovnatelné hydrostatické odolnosti, avšak značně se navzájem liší dalšími podstatnými parametry, zejména paropropustností a prodyšností, schopností vést, resp. odvádět vlhkost, a také svou tuhostí, tloušťkou, omakem, trvanlivostí apod. V důsledku toho se tyto textilie zásadně liší svou využitelností, celkovým komfortem, který svému uživateli poskytují, a také svou životností.

30

Jako velmi progresivní se v současné době jeví textilie obsahující membránu tvořenou alespoň jednou vrstvou polymerních nanovláken, která jim zaručuje vysokou prodyšnost. Vrstva polymerních nanovláken se přitom používá buď bez jakékoliv povrchové úpravy – viz např. US 2011092122 nebo US 2008184453, kdy má však poměrně nízkou hydrostatickou odolnost (v řádu stovek mm vodního sloupce), nebo s nánosem hydrofobní látky vytvořeným např. nástřikem – viz např. US 2008220676, US 2009176056 nebo WO 2012159592, kdy se sice dosáhne velmi vysoké hydrostatické odolnosti (i přes 10 000 mm vodního sloupce), avšak obvykle jen za cenu zvýšení výrobních nákladů a podstatného snížení paropropustnosti a prodyšnosti a zvýšení tuhosti této membrány, neboť nanášený hydrofobní materiál uzavírá její póry.

40

Největší nevýhodou v současné době známých textilií obsahujících membránu tvořenou alespoň jednou vrstvou polymerních nanovláken je ale to, že během jejich praní dochází kvůli nízké kohezi nanovláken k mechanickému poškození této membrány, a také k jejímu poškození působením povrchově aktivní látky (látek), případně i jiných složek obsažených v běžných pracích prostředcích. Díky tomu ztrácí tyto membrány i jen po jednom vyprání značnou část svých výchozích výhodných vlastností (až 90 %).

45

Cílem vynálezu je tak navrhnout nanovláknennou membránu, která by měla dostatečnou hydrostatickou odolnost i prodyšnost, a která by tyto vlastnosti, na rozdíl od membrán známých ze stavu techniky, neztrácela při běžném praní, nebo by případná změna těchto vlastností nebyla natolik zásadní, aby znemožnila další používání této membrány, resp. jí opatřeného textilního kompozitu.

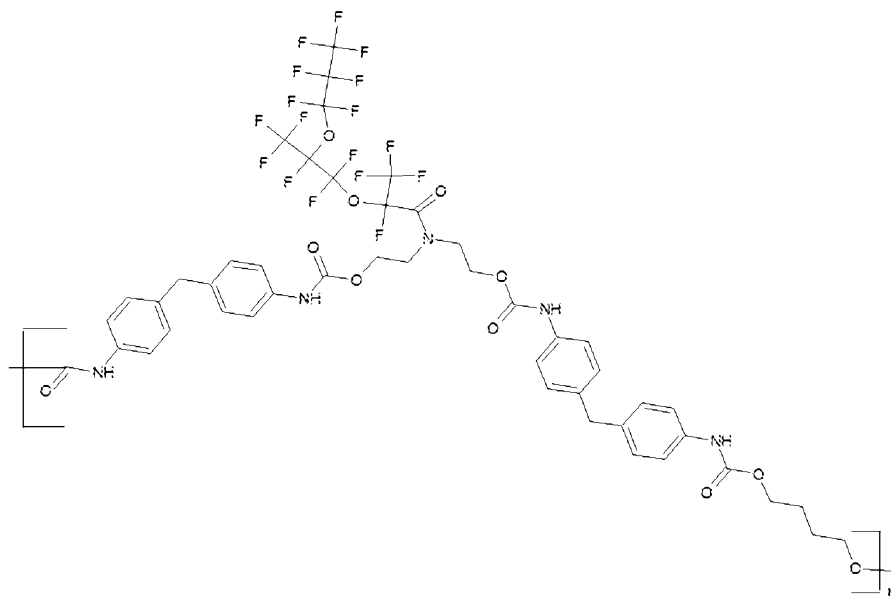
50

Kromě toho je cílem vynálezu také navrhnout způsob výroby takové membrány, textilní kompozit obsahující takovou membránu a způsob výroby takového textilního kompozitu.

55

Podstata vynálezu

- 5 Cíle vynálezu se dosáhne nanovláknennou membránou podle vynálezu, jejíž podstata spočívá v tom, že je tvořená alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu následujícího strukturního vzorce:



- 10 s molekulovou hmotností 50 000 až 250 000 Da, s výhodou 70 000 až 110 000 Da. Tento materiál této membráně poskytuje hydrofobní a olefobní vlastnosti a díky své struktuře i vysokou paropropustnost a prodyšnost.

- 15 Ve výhodné variantě provedení obsahuje nanovláknenná membrána vrstvu nanovláken z modifikovaného polyuretanu, která obsahuje dvě frakce nanovláken navzájem se lišící průměrem nanovláken, neboť taková struktura dosahuje výhodnější kombinace prodyšnosti a hydrostatické odolnosti než nanovláknenná membrána ze stejného materiálu tvořená jedinou frakcí nanovláken s podobnými průměry.

- 20 Dle použitého rozpouštědlového systému obsahuje vrstva nanovláken např. bimodální směs nanovláken o průměru 50 až 100 nm a 300 až 400 nm, ve vzájemném poměru 5:1 až 4:3, o průměru 50 až 200 nm a 400 až 600 nm, ve vzájemném poměru 5:1 až 4:3, nebo o průměru 100 až 300 nm a 500 až 700 nm, ve vzájemném poměru 5:1 až 4:3.

- 25 Nanovláknů různých průměrů však lze vzájemně kombinovat i v rámci dvou nebo více na sobě uložených vrstev nanovláken z modifikovaného polyuretanu. Obecně se alespoň dvě na sobě uložené vrstvy nanovláken z modifikovaného polyuretanu mohou navzájem lišit průměrem vláken a/nebo plošnou hmotností a/nebo tloušťkou a/nebo podílem v nich obsažených  
30 nanovláken z modifikovaného polyuretanu a/nebo molekulovou hmotností modifikovaného polyuretanu případně dalším parametrem/parametry.

- Současně může alespoň jedna z těchto vrstev pro dosažení požadovaných parametrů obsahovat dvě frakce nanovláken s různým průměrem.

- 35 Plošná hmotnost nanovláknenné membrány může být v závislosti na způsobu a podmínkách její výroby v podstatě libovolná. Pro dosažení požadovaných vlastností však postačuje plošná hmotnost v intervalu 3 až 20 g/m<sup>2</sup>, výhodněji v intervalu 4 až 12 g/m<sup>2</sup>, a nejvýhodněji pak

v intervalu 5 až 10 g/m<sup>2</sup>. Při nižších hodnotách plošné hmotnosti nemá membrána dostatečnou mechanickou odolnost, resp. soudržnost pro udržení vodního sloupce; při vyšších hodnotách pak klesá její prodyšnost, aniž by se adekvátně tomu zvyšovala její hydrostatická odolnost.

- 5 Kromě samotné membrány se cíle vynálezu dosáhne také způsobem pro její přípravu. Při tomto způsobu se připraví roztok modifikovaného polyuretanu s molekulovou hmotností 50 000 až 250 000 Da, s výhodou 70 000 až 110 000 Da, v dimethylformamidu s koncentrací modifikovaného polyuretanu 10 až 20 %, a z tohoto roztoku se elektrostatickým zvlákňováním vytvoří nanovlákná. V další variantě může být koncentrace modifikovaného polyuretanu  
10 v roztoku 12 až 18 %.

Pro vytvoření dvou frakcí nanovláken s různými průměry může roztok modifikovaného polyuretanu dále obsahovat až 11 % ethylacetátu, který má vyšší tenzi par než dimethylformamid, díky čemuž dochází k jeho rychlejšímu odpařování a k tvorbě určitého podílu  
15 nanovláken s větším průměrem.

V případě, kdy se roztok modifikovaného polyuretanu zvlákňuje elektrostatickým nebo elektrickým zvlákňováním, je pro průběh tohoto procesu výhodné, pokud se jeho elektrická vodivost před zvlákňováním zvýší přidáním alespoň jedné kvarterní amoniové soli na 28 až 32  
20  $\mu\text{S/cm}$  při teplotě 22 °C.

Nejvyšší rovnoměrnosti vytvářené vrstvy nanovláken a nejvyššího zvlákňovacího výkonu se dosáhne v případě, kdy se roztok modifikovaného polyuretanu zvlákňuje beztryskovým elektrostatickým zvlákňováním.  
25

Vytvářená nanovlákná se přitom během zvlákňování ukládají do vrstvy na porézním podkladovém materiálu s povrchovou rezistivitou menší než  $10^9 \Omega$  a objemovou rezistivitou menší než  $10^{10} \Omega$ , jakým je např. sulfátový nebo silikonový papír.

30 Nanovlákná se přitom na tento podkladový materiál nanáší jednorázově nebo opakovaně, přičemž v druhém případě je možné, že se alespoň při jednom opakování vytváří z roztoku s jinou koncentrací modifikovaného polyuretanu, a/nebo s jinou molekulovou hmotností modifikovaného polyuretanu, případně z roztoku jiného polymeru, v důsledku čehož se vytváří strukturovaná nanovlákná membrána kombinující nanovlákná různých průměrů.  
35

Cíle vynálezu se dále dosáhne textilním kompozitem, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje alespoň jednu vrstvu textilie s výparným odporem menším než  $1,5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ , přičemž na alespoň jednom povrchu této vrstvy je uložena nanovlákná membrána tvořena alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu  
40 s molekulovou hmotností 50 000 až 250 000 Da, s výhodou 70 000 až 110 000 Da, která je s vrstvou textilie spojená bodovými a/nebo úsečkovými a/nebo liniovými spoji tavného pojiva.

Ve výhodné variantě provedení pak tato nanovlákná membrána obsahuje vrstvu nanovláken z modifikovaného polyuretanu, která obsahuje dvě frakce nanovláken navzájem se lišící  
45 průměrem nanovláken, neboť taková struktura dosahuje výhodnější kombinace prodyšnosti a hydrostatické odolnosti než nanovlákná membrána ze stejného materiálu tvořená jedinou frakcí nanovláken s podobnými průměry.

Z hlediska mechanické ochrany nanovlákné membrány je výhodné, pokud je tato membrána uložena mezi dvěma vrstvami textilie, z nichž každá má výparný odpor menší než  $1,5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{W}^{-1}$ ,  
50 a je s oběma těmito vrstvami spojená bodovými a/nebo úsečkovými a/nebo liniovými spoji tavného pojiva.

Nanovlákná různých průměrů však lze vzájemně kombinovat i v rámci dvou nebo více na sobě  
55 uložených vrstev nanovláken z modifikovaného polyuretanu. Obecně se alespoň dvě na sobě

uložené vrstvy nanovláken z modifikovaného polyuretanu mohou navzájem lišit průměrem vláken a/nebo plošnou hmotností a/nebo tloušťkou a/nebo podílem v nich obsažených nanovláken z modifikovaného polyuretanu a/nebo molekulovou hmotností modifikovaného polyuretanu případně dalším parametrem/parametry.

5

V případě více na sobě uložených vrstev nanovláken může kterákoliv z nich obsahovat dvě frakce nanovláken z modifikovaného polyuretanu s různým průměrem.

10

Vrstva nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu může být v případě potřeby kombinovaná s jinou vrstvou nanovláken, vč. vrstvy, který obsahuje méně než 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu, případně mohou být dvě vrstvy nanovláken, z nichž každá obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu, oddělené jinou vrstvou nanovláken, případně vrstvou textilie.

15

Nanovláknenná membrána má s výhodou plošnou hmotnost 3 až 20 g/m<sup>2</sup>, výhodněji 4 až 12 g/m<sup>2</sup>, nejvýhodněji 5 až 10 g/m<sup>2</sup>.

20

Při výrobě kompozitu podle vynálezu se nanovláknenná membrána, která je tvořena alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu s molekulovou hmotností 50 000 až 250 000 Da prostřednictvím bodových a/nebo úsečkových a/nebo liniových spojů tavného pojiva spojí s alespoň jednou vrstvou textilie, která má výparný odpor menší než 1,5 Pa.m<sup>2</sup>/W.

25

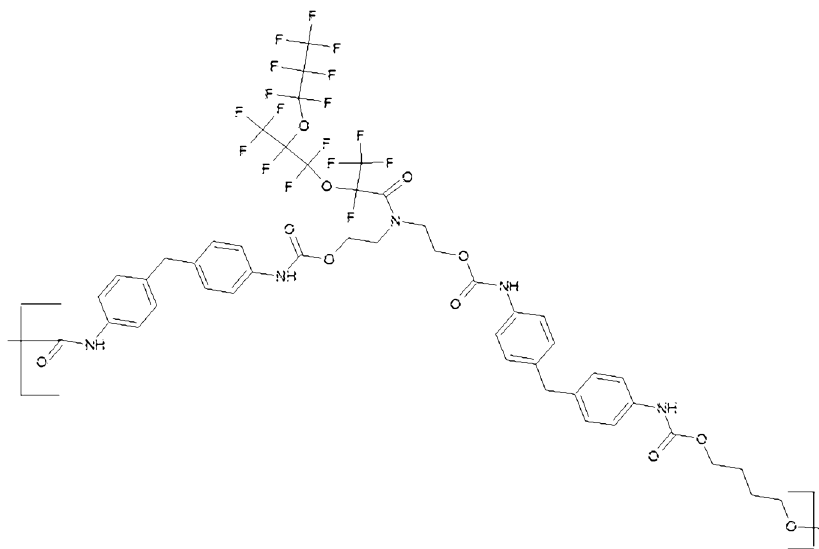
Pokud se tavné pojivo nanáší na vrstvu nanovláken gravírovacím válcem, musí způsob jeho nanášení respektovat vlastnosti nanovláknenné membrány, aby nedošlo k uzavření jejích pórů a jejímu znehodnocení. Zakrytí gravírovacího válce laminačními body je přitom s výhodou nižší než 30 %, objem laminárních bodů menší než 15 ml/m<sup>2</sup>, hloubka laminárních bodů menší než 0,2 mm a nános pojiva menší než 10 g/m<sup>2</sup>. V průběhu laminace je možné na spojované vrstvy aplikovat tlak do 6 barů.

30

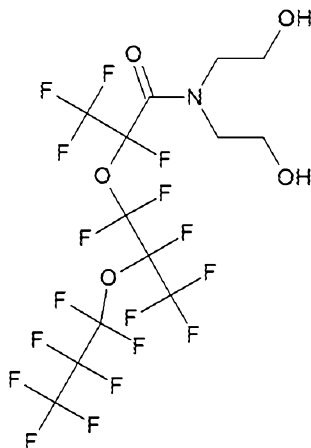
#### Příklady uskutečnění vynálezu

35

Nanovláknenná membrána podle vynálezu je tvořena alespoň jednou vrstvou polymerních nanovláken, která obsahuje nanovláknena vytvořená libovolným způsobem zvlákňování, s výhodou elektrostatického zvlákňování, z modifikovaného polyuretanu následujícího strukturního vzorce (dále jen „modifikovaný polyuretan“):



Tento modifikovaný polyuretan je možné syntetizovat např. polyadicií, kdy jsou výchozími surovinami difenylmethan-4,4'-diisokyanát, fluorovaný diol se strukturním vzorcem



5 a případně prodlužovač polymerního řetězce – např. 1,4-butandiol. Syntéza přitom s výhodou probíhá ve dvou krocích v dimethylformamidu a dusíkové atmosféře. V prvním kroku se smíchá difenylmethan-4,4'-diisokyanát s fluorovaným diolem (v molárním poměru 2:1 nebo jiném molárním nadbytku ve prospěch diisokyanátu) za vzniku „diisokyanát“ prepolymeru, ke kterému  
10 se poté přidá prodlužovač polymerního řetězce. Reakce probíhá za přítomnosti organometalických katalyzátorů, jako např. dibutyltin dilaaurátu, které urychlují reakci mezi hydroxylovými skupinami prodlužovače polymerního řetězce s „diisokyanát“ prepolymerem. Syntéza se poté ukončí při dosažení molekulové hmotnosti vznikajícího modifikovaného polyuretanu 50 000 až 250 000 Da, s výhodou 70 000 až 110 000 Da. Množství fluoru  
15 v modifikovaném polyuretanu stanovené pomocí prvkové analýzy je v rozsahu 20 až 30 %.

Aby nanovláknenná membrána dosahovala parametrů vhodných pro praktické využití, musí obsahovat alespoň 60 % nanovláken vytvořených z tohoto modifikovaného polyuretanu. V závislosti na použité technologii pro výrobu nanovláken je však obvykle výhodné, pokud je  
20 z nanovláken z tohoto modifikovaného polyuretanu vytvořena zcela.

V dalších variantách provedení může být nanovláknenná membrána vytvořena alespoň částečně z kopolymeru tohoto modifikovaného polyuretanu a jiného vhodného polymeru.

25 Pro řádnou funkčnost nanovláknenné membrány podle vynálezu je nutné, aby byla co nejrovnoměrnější. Nejvyšší rovnoměrnosti a současně i nejvyššího zvlákňovacího výkonu se přitom v současné době dosáhne její výrobou tzv. beztryskovým elektrostatickým zvlákňováním, u kterého se roztok modifikovaného polyuretanu zvlákňuje v elektrickém poli vytvořeném mezi alespoň jednou sběrnou elektrodou a alespoň jednou zvlákňovací elektrodou protáhlého tvaru –  
30 například ve tvaru válce (viz např. EP 1673493) nebo struny (viz např. EP 2059630 nebo EP 2173930), z povrchu této zvlákňovací elektrody nebo jejího zvlákňovacího prvku/prvků. Princip beztryskového elektrostatického zvlákňování je komerčně aplikován v technologii Nanospider<sup>TM</sup> společnosti Elmarco. Například při výrobě nanovláken elektrostatickým zvlákňováním s využitím strunové elektrody dle EP 2173930 se u membrány z modifikovaného polyuretanu o ploše 1600  
35 m<sup>2</sup> (délka 1000 m, šířka 1,6 m) dosáhlo variačního koeficientu u plošné hmotnosti v podélném i příčném směru 2,1 až 5,9 %, u prodyšnosti 3 až 6,9 % a u hydrostatické odolnosti 2 až 11 %. Z tohoto důvodu bude dále popisováno vytváření této membrány, případně jejích jednotlivých vrstev tímto způsobem. Vzhledem k tomu, že odborník v oboru je seznámen s tím, jak fungují další způsoby pro výrobu nanovláken, jaké mají požadavky (např. na viskozitu výchozího  
40 roztoku), limity, výhody a nevýhody, je schopen na základě tohoto popisu vytvořit obdobnou nanovláknennou membránu kterýmkoliv jiným známým způsobem pro výrobu nanovláken, de facto pouhým nastavením parametrů výchozího roztoku a zvlákňování (vč. rychlosti odtahu nebo odvádění vytvořených nanovláken), bez vynaložení vynálezecké činnosti. K dalším použitelným

způsobům pro výrobu nanovláknenné membrány podle vynálezu patří např. i beztryskové elektrostatické zvlákňování, kdy se jako zvlákňovací elektroda použije např. statická nebo pohyblivá lišta nebo lamela, rotující spirála, případně rotující disk nebo prstenec, nebo tzv. tryskové elektrostatické zvlákňování, kdy se jako zvlákňovací elektroda použije statická nebo pohyblivá zvlákňovací elektroda tvořená jehlou, tryskou, nebo skupinou jehel, trubiček nebo trysek apod. Kromě toho lze pro výrobu nanovláknenné membrány použít také tzv. elektrické zvlákňování dle EP 2931951, při kterém se elektrické pole pro zvlákňování vytváří mezi zvlákňovací elektrodou, na kterou se přivádí vysoké střídavé napětí, a ionty vzduchu a/nebo plynu vytvořenými a/nebo přivedenými do jejího okolí. Další použitelnou technologií, která umožňuje výrobu nanovláken je odstředivé zvlákňování, kdy se roztok pro zvlákňování vytlačuje odstředivou silou z otvorů vytvořených v plášti rotujícího tělesa ve tvaru disku (např. ve smyslu DE 102005048939) nebo válce (např. ve smyslu JP 2008127726).

Vnitřní struktura nanovláknenné membrány jí pak přirozeně poskytuje vysokou prodyšnost a paropropustnost, modifikovaný polyuretan pak navíc i hydrofobní vlastnosti, a tedy určitou hydrostatickou odolnost a současně i velmi dobrou oleofobitu (tj. odolnost proti vsáknutí olejnatých kapalin), která dosahuje stupně 6 až 8 dle AATCC 118.

Výsledná nanovláknenná membrána může mít v závislosti na způsobu a podmínkách své výroby v podstatě libovolnou plošnou hmotnost, avšak pro dosažení požadovaných vlastností postačuje plošná hmotnost v intervalu 3 až 20 g/m<sup>2</sup>, výhodněji v intervalu 4 až 12 g/m<sup>2</sup>, a nejvýhodněji pak v intervalu 5 až 10 g/m<sup>2</sup>. Při nižších hodnotách plošné hmotnosti nemá tato membrána dostatečnou mechanickou odolnost, resp. soudržnost pro udržení vodního sloupce; při vyšších hodnotách pak klesá její prodyšnost, aniž by se adekvátně tomu zvyšovala její hydrostatická odolnost.

Průměry nanovláken pak závisí zejména na koncentraci a molekulové hmotnosti modifikovaného polyuretanu v roztoku, který se zvlákňuje (průměr nanovláken roste s kterýmkoliv z těchto parametrů) a použitím rozpouštědla, resp. rozpouštědlového systému (v určitých případech lze při použití rozpouštědla, resp. rozpouštědlového systému s vyšší tenzí par dosáhnout vyšších průměrů vytvářených nanovláken – viz níže). V závislosti na těchto parametrech a na způsobu zvlákňování se průměry nanovláken z modifikovaného polyuretanu tvořící membránu podle vynálezu pohybují v intervalu cca 50 až 800 nm. Při menším průměru nanovláken přitom nanovláknenná membrána dosahuje menší střední velikosti pórů a díky tomu vyšší hydrostatické odolnosti, ale nižší prodyšnosti; při vyšších průměrech nanovláken pak dosahuje větší střední velikosti pórů, a díky tomu vyšší prodyšnosti, ale nižší hydrostatické odolnosti. Z těchto důvodů může být výhodné, pokud je nanovláknenná membrána pro dosažení požadovaných parametrů tvořená alespoň dvěma na sobě uloženými vrstvami nanovláken, které obsahují nanovláknena z modifikovaného polyuretanu, které se navzájem liší průměrem vláken a/nebo plošnou hmotností a/nebo tloušťkou a/nebo podílem nanovláken z modifikovaného polyuretanu a/nebo molekulovou hmotností modifikovaného polyuretanu. Kromě toho je možné vhodnou volbou roztoku pro zvlákňování vytvářet směs nanovláken různých průměrů (viz níže) a dosáhnout vhodných parametrů v rámci membrány tvořené i jen jednou vrstvou nanovláken. V jiných variantách provedení může být nanovláknenná membrána tvořena dvěma stejnými na sobě uloženými vrstvami nanovláken z modifikovaného polyuretanu.

Pro výrobu nanovláknenné membrány podle vynálezu se vytvoří roztok modifikovaného polyuretanu v dimethylformamidu, který, pro případ beztryskového elektrostatického zvlákňování, obsahuje 10 až 20 %, s výhodou pak 13 až 18 % modifikovaného polyuretanu, ze kterého se při tomto způsobu zvlákňování vytváří nanovláknena o průměru cca 50 až 300 nm. Tento roztok je dále možné modifikovat přídavkem až 11 % ethylacetátu, který má vyšší tenzi par než dimethylformamid, díky čemuž dochází k jeho rychlejšímu odpařování a k tvorbě určitého podílu nanovláken s průměrem cca 300 až 800 nm. Ve výsledku se tak při použití rozpouštědlového systému dimethylformamid-ethylacetát vytváří bimodální směs nanovláken, která obsahuje frakci nanovláken s menším průměrem a frakci nanovláken s větším průměrem, ve vzájemném poměru

těchto frakcí 5:1 až 4:3. Např. při elektrostatickém zvlákňování roztoku obsahujícího 13,5 % modifikovaného polyuretanu obsahovala vytvořená vrstva nanovláken frakci nanovláken o průměru 50 až 100 nm a frakci nanovláken o průměru 300 až 400 nm ve vzájemném poměru 3:1 (viz např. příklady 1 až 3); při elektrostatickém zvlákňování roztoku obsahujícího 15,4 % modifikovaného polyuretanu obsahovala vytvořená vrstva nanovláken frakci nanovláken o průměru 50 až 200 nm a frakci nanovláken o průměru 400 až 600 nm ve vzájemném poměru 7:3 (viz např. příklady 4 až 7); a při elektrostatickém zvlákňování roztoku obsahujícího 17,5 % modifikovaného polyuretanu obsahovala vytvořená vrstva nanovláken frakci nanovláken o průměru 100 až 300 nm a frakci nanovláken o průměru 500 až 700 nm, ve vzájemném poměru 4:1 (viz např. příklady 8 až 10).

Nanovláknenná membrána tvořená bimodální směsí nanovláken pak díky své struktuře dosahuje výhodnější kombinace parametrů, zejména prodyšnosti a hydrostatické odolnosti než nanovláknenná membrána ze stejného materiálu tvořená jedinou frakcí nanovláken s podobnými průměry.

V dalších variantách je možné podobnou bimodální směs nanovláken připravit také při použití modifikovaného polyuretanu s různou molekulovou hmotností, kdy se při stejné koncentraci v roztoku z modifikovaného polyuretanu s nižší molekulovou hmotností vytváří nanovláknena menších průměrů a z modifikovaného polyuretanu s vyšší molekulovou hmotností nanovláknena větších průměrů. Tato nanovláknena se pak na podkladový materiál ukládají současně jako směs, nebo postupně v na sobě uložených vrstvičkách.

Ve všech případech elektrostatického (nebo elektrického) zvlákňování je pro snazší a rovnoměrnější zvlákňování a jeho rychlejší iniciaci výhodné, pokud se před jeho zahájením zvýší elektrická vodivost výchozího roztoku modifikovaného polyuretanu, a to např. přidávkou alespoň jedné kvarterní amoniové soli na 28 až 32  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (při teplotě 22 °C). V případě odstředivého zvlákňování, není vzhledem k jeho principu nutné vodivost roztoku jakkoliv upravovat (namísto toho ale může být výhodné upravit jiný jeho parametr, např. jeho viskozitu).

Během elektrostatického zvlákňování se pak vytvářená nanovláknena z modifikovaného polyuretanu ukládají na povrchu podkladu uloženého nebo vedeného mezi zvlákňovacími elektrodami a sběrnými elektrodami, na kterém se tak postupně vytváří vrstva požadované plošné hmotnosti, nebo se k vhodnému podkladu uloženému mimo tento prostor odvádí proudem vzduchu nebo jiného plynu. V případě potřeby se mohou nanovláknena na stejné místo podkladu nanášet opakovaně až do dosažení požadované plošné hmotnosti vytvářené nanovláknenné membrány. Přitom je možné, aby se při alespoň jednom opakování, nebo alespoň v jednom okamžiku nanovláknena vytvářela z roztoku s jinou koncentrací a/nebo molekulovou hmotností modifikovaného polyuretanu, v důsledku čehož se vytvoří strukturovaná nanovláknenná membrána kombinující nanovláknena různých průměrů.

Jako podklad pro ukládání nanovláken lze použít v podstatě libovolný materiál, přičemž je však výhodné, pokud se jedná o materiál s povrchovou rezistivitou menší než  $10^9 \Omega$  a objemovou rezistivitou menší než  $10^{10} \Omega$ , aby tento materiál svou přítomností co nejméně narušoval elektrostatické pole vytvořené mezi zvlákňovací elektrodou (elektrodami) a sběrnou elektrodou (elektrodami), a s výhodou i o materiál porézni a prodyšný, aby co nejméně narušoval proudy vzduchu případně použité během zvlákňování nebo po něm (např. proud sušícího vzduchu, proud vzduchu usměrňující a/nebo urychlující nanovláknena, apod.). Současně je vzhledem k dalšímu použití a zpracování takto vytvořené nanovláknenné membrány výhodné, aby nanovláknena měla k tomuto materiálu co nejmenší přilnavost, a bylo možné z něj uloženou vrstvu snadno a bez poškození sejmut. Takovým materiálem je např. sulfátový papír, silikonový papír, vhodně modifikovaná textilie nebo (perforovaná) fólie apod. V případě, že se nanovláknena vytváří odstředivým zvlákňováním, nehraje povrchová ani objemová rezistivita podkladového materiálu zásadní roli.

Nanovláknenná membrána podle vynálezu s výhodou obsahuje 100 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu, avšak např. pro dosažení výhodnějších mechanických vlastností může obsahovat také přídavek nanovláken, případně i mikrovláken libovolného jiného zvláknitelného polymeru nebo kopolymeru, případně může být kombinovaná s další alespoň jednou vrstvou materiálu, např. papíru, fólie, vrstvou nanovláken z libovolného polymeru, apod. Spodní hranice obsahu nanovláken z modifikovaného polyuretanu pro dosažení požadované hydrofobity, resp. hydrostatické odolnosti a oleofobity je 60 %.

Připravenou nanovláknennou membránu je možné použít pro výrobu textilního kompozitu, který tuto membránu kombinuje s alespoň jednou vrstvou textilie. Nanovláknenná membrána se přitom s touto vrstvou textilie spojí, s výhodou bodovými a/nebo úsečkovými a/nebo liniovými spoji tavného pojiva, které se během výroby nanese na kteroukoliv z těchto vrstev, s výhodou ale na vrstvu textilie, prostřednictvím gravírovacího válce (hot melt technologie), přičemž ke spojení obou vrstev dochází při průchodu štěrbinou mezi laminačním válcem a přitlačným válcem, případně i při působení zvýšeného tlaku, přizpůsobeného vlastnostem nanovláknenné membrány – obvykle do 6 bar. Štěrba mezi laminačním a přitlačným válcem přitom může být nastavena na součet tloušťek laminovaných materiálů a v takovém případě je nutné na laminované materiály působit zvýšeným tlakem, nebo může být nastavena na nulovou hodnotu a v takovém případě není další působení zvýšeného tlaku nutné. První z variant je přitom výhodnější, neboť je obecně šetrnější a opakovatelnější.

Pokud se tavné pojivo nanáší na vrstvu nanovláken je nutno přizpůsobit jeho nanášení její nízké plošné hmotnosti a tloušťce, přičemž zakrytí gravírovacího válce laminačními body musí být např. pro bodové spojení nanovláknenné membrány a textilie nižší než 30 % povrchu válce, objem laminačních bodů musí být menší než 15 ml/m<sup>2</sup> a hloubka laminačních bodů musí být menší než 0,2 mm, přičemž nános pojiva pak bude díky tomu menší než 10 g/m<sup>2</sup>. Při těchto postupech pak dochází k zachování hydrostatické odolnosti nanovláknenné membrány a ke snížení její prodyšnosti o maximálně 20 až 30 %, které je však, vzhledem k její vysoké výchozí prodyšnosti, zanedbatelné. Výsledná paropropustnost a výparný odpor takto vytvořeného kompozitu jsou, na rozdíl od prodyšnosti, značně závislé na zvolených textilních vrstvách. Pokud je textilní vrstva/vrstvy zvolena tak, aby měla co nejnižší výparný odpor (např. menší než 1,5 Pa.m<sup>2</sup>/W) je možné při popsáném způsobu laminace dosáhnout výparného odporu pro třívrstvý laminát mezi 2 až 3 Pa.m<sup>2</sup>/W (jak je uvedeno v příkladech 1 až 10, výparný odpor samotné nanovláknenné membrány je menší než 1 Pa.m<sup>2</sup>/W, a tedy na hranici měřitelnosti) a paropropustnosti okolo 25 000 g/m<sup>2</sup>/24 hod (paropropustnost samotné nanovláknenné membrány je vyšší než 60 000 g/m<sup>2</sup>/24 hod, a tedy na hranici měřitelnosti).

Aby byla nanovláknenná membrána při použití nebo dalším zpracování kompozitu chráněná proti mechanickému poškození, zejména oděru, je výhodné, pokud je uložena mezi dvěma textilními vrstvami, se kterými je spojena bodovými a/nebo úsečkovými a/nebo liniovými spoji tavného pojiva. Jedna z těchto textilních vrstev, s výhodou ta, která bude u hotového výrobku tvořit vnitřní vrstvu (podšívku) může mít charakter mřížky nebo síťky. V takovém případě dochází ke snížení prodyšnosti nanovláknenné membrány v třívrstvě kompozitu maximálně o 30 až 50 %, které je však, vzhledem k její vysoké výchozí prodyšnosti, stále přípustné a neomezuje nijak využití takto vytvořeného kompozitu.

Jak se ukazuje (viz např. příklad 6 níže), textilní kompozit obsahující nanovláknennou membránu obsahující nanovláknena z modifikovaného polyuretanu uloženou mezi dvěma vrstvami textilie si do značné míry zachovává své výchozí vlastnosti, i po několika cyklech praní čistou vodou nebo pracím prostředkem, díky čemuž je vhodný pro dlouhodobé a opakované používání. Z těchto testů je současně zřejmé i to, že nedochází k vazbě povrchově aktivní látky (látka) obsažené v pracím prostředku na nanovláknena z modifikovaného polyuretanu, a že je mezi těmito nanovláknny dostatečná koheze, takže nedochází k delaminaci a poškození struktury nanovláknenné membrány. Odolnost nanovláknenné membrány podle vynálezu vůči praní je způsobena několika faktory. Prvním z nich je to, že membrána tvořená nebo alespoň obsahující

nanovlákná z modifikovaného polyuretanu má díky fluorované části molekuly povrchovou energii nižší – cca 18 až 30 mN/m (dle výpočtů přes kontaktní úhly vody, etylenglykolu a diiodomethanu měřené na přístroji See System, pomocí modelu „Acid-base“), než je povrchová energie samotné vody (72 mN/m při 22 °C, 69,5 mN/m při 40 °C) i než je povrchová energie vody s přidavkem povrchově aktivní látky (látek) z pracího prostředku (obvykle nad 30 mN/m). Díky tomu při praní nedochází k jejímu smočení a k průniku složek pracího prostředku do její struktury. Druhým faktorem je to, že fluorovaná část molekuly modifikovaného polyuretanu se během výroby nanovláken ukládá na jejich povrchu, díky čemuž je povrch nanovláken oleofobní a odpuzuje tak lipofilní část molekuly povrchově aktivní látky (látek), která tak nemá tendenci se na nanovlákná vázat. Třetím faktorem je to, že pokud je nanovláknenná membrána tvořená bimodální směsí nanovláken nebo nanovláknů menších průměrů, mají její póry menší velikost a mechanicky znesnadňují vstup povrchově aktivní látky (látek) do vnitřní struktury membrány.

V dalších variantách provedení může textilní kompozit podle vynálezu obsahovat dvě nebo více nanovláknenných membrán, z nichž je každá tvořená alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu, přičemž tyto membrány mohou být uloženy na sobě, nebo mohou být odděleny jinou vrstvou kompozitu. Takovou vrstvou může být vrstva textilie, případně i vrstva nanovláken, který obsahuje méně než 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu, případně obsahuje nebo je tvořena nanovláknem z jiného polymeru.

Vhodným pojivem pro spojení nanovláknenné membrány s textilní vrstvou (vrstvami) kompozitu je zejména reaktivní tavné lepidlo, např. polyuretanové, které po vytvrdnutí při dalším vystavení vyšší teplotě, např. při připojování další vrstvy kompozitu, již znovu neměkne.

Kromě výše popsaného způsobu s využitím gravírovacího válce lze všechny nebo alespoň některé vrstvy textilního kompozitu spojovat i jinými známými variantami technologie hot melt, např. při nánosu tavného pojiva na nanovláknennou membránu a/nebo vrstvu textilie sprejováním nebo jiným způsobem. Dalším příkladem použitelné laminační technologie je dále např. kalandrování, kdy se na nanovláknennou membránu a/nebo vrstvu textilie nanáší práškové tavné pojivo (např. na bázi etylen-vinyl acetátu, polyamidu, polyesteru apod.), případně kdy se tavné pojivo ukládá na povrch a/nebo do struktury nanovláknenné membrány a/nebo vrstvy textilie, např. ve formě nanovláken nebo nanovláknenné vrstvičky, nebo kdy je obsaženo přímo v materiálu vláken a/nebo nanovláken, a aktivuje se při průchodu spojovaných vrstev kalandrem, přičemž se dané vrstvy za definované teploty a tlaku tímto pojivem propojí. V jedné z variant této technologie se mezi spojované vrstvy ukládá tzv. laminační mřížka (např. na bázi kopolyesteru nebo kopolyamidu), která se při průchodu kalandrem roztaví nebo nataví a obě vrstvy propojí svým materiálem. Zřejmou podmínkou pro použití této technologie však je, aby během kalandrování nedošlo k poškození nanovláknenné membrány a její morfologie.

Kromě toho lze pro spojení alespoň některých vrstev textilního kompozitu použít také metodu pojení pomocí ultrazvuku, která je k nanovláknenné membráně šetrná, neboť je při ní nanovláknenná membrána vystavená jen lokálním ohřevům, a to navíc jen po velmi krátkou dobu.

Níže jsou pro názornost uvedeny reprezentativní příklady výroby nanovláknenných membrán vytvořených beztryskovým elektrostatickým zvlákňováním a textilních kompozitů obsahujících tyto nanovláknenné membrány.

### Příklad 1

Pro přípravu roztoku modifikovaného polyuretanu pro zvlákňování se použil zásobní roztok tohoto polyuretanu v dimethylformamidu s koncentrací modifikovaného polyuretanu 30 %. K tomuto zásobnímu roztoku se přidal další dimethylformamid a ethylacetát ve vzájemném poměru 5,6:1 a za normální pokojové teploty se vytvořil roztok s koncentrací modifikovaného

polyuretanu 13,5 %. Elektrická vodivost takto připraveného roztoku se následně přidavkem kvarterní amoniové soli zvýšila na 29,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; jeho výsledná viskozita byla 882 mPa.s při 22 °C.

5 Tento roztok se umístil do zásobních tanků zařízení pro elektrostatické zvlákňování technologie Nanospider<sup>TM</sup>, které bylo opatřeno osmi zvlákňovacími elektrodami tvořenými statickou strunou dle EP 2173930, rozdělenými po čtyřech do dvou zvlákňovacích modulů, přičemž tyto zvlákňovací elektrody byly propojeny s kladným pólem zdroje (zdrojů) vysokého stejnosměrného napětí. Proti každé ze zvlákňovacích elektrod byla ve vzdálenosti 210 mm uspořádaná strunová sběrná elektroda propojená se záporným pólem zdroje (zdrojů) vysokého stejnosměrného napětí.  
10 Elektrické pole vytvořené mezi zvlákňovacími elektrodami a sběrnými elektrodami mělo intenzitu 0,37 kV/mm.

Prostorem mezi zvlákňovacími elektrodami a sběrnými elektrodami obou zvlákňovacích modulů procházel ve vzdálenosti 165 mm od zvlákňovacích elektrod podkladový materiál tvořený  
15 neběleným sulfátovým papírem (konkrétně BRANOperl BPC 85), který se při zvlákňování posouval ve směru své délky rychlostí 0,077 m/min. Při elektrostatickém zvlákňování se na tomto podkladovém materiálu ukládala vytvářená nanovlákná z modifikovaného polyuretanu, která na něm vytvořila vrstvu s plošnou hmotností (stanovenou dle ČSN EN 12127 na vzorku o velikosti 100 cm<sup>2</sup>) 15 g/m<sup>2</sup> tvořenou bimodální směsí nanovláken z modifikovaného polyuretanu  
20 o průměru 50 až 100 nm a 300 až 400 nm (stanovené analýzou obrázků z elektronového mikroskopu), ve vzájemném poměru 3:1. Výparný odpor této vrstvy (stanovený způsobem dle ISO 11092; zkouškou pocení vyhřívanou destičkou) byl nižší než 1,0 Pa.m<sup>2</sup>/W její hydrostatická odolnost (stanovená způsobem dle ISO 811 při nárůstu tlaku 60 cm/min) byla 14800 mm vodního sloupce, prodyšnost (stanovená způsobem dle ASTM D737) 0,21 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 3,5 l/m<sup>2</sup>/s při  
25 125 Pa a paropropustnost (stanovená způsobem dle ISO 15496)  $\geq 60\,000$  g/m<sup>2</sup>/24hod. Tato vrstva současně vykazovala oleofobitu 6 (podle AATCC 118).

## Příklad 2

30 Ze stejného roztoku jako v příkladu 1 se stejným způsobem, avšak při rychlosti podélného posunu podkladového materiálu 0,125 m/min, vytvořila vrstva nanovláken z modifikovaného polyuretanu tvořená bimodální směsí nanovláken o průměru 50 až 100 nm a 300 až 400 nm, ve vzájemném poměru 3:1. Její plošná hmotnost byla díky vyšší rychlosti podélného posunu podkladového materiálu 9,8 g/m<sup>2</sup>. Její výparný odpor byl nižší než 1,0 Pa.m<sup>2</sup>/W, hydrostatická  
35 odolnost byla 11800 mm vodního sloupce, její prodyšnost 0,317 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 5,28 l/m<sup>2</sup>/s při 125 Pa a paropropustnost  $\geq 60\,000$  g/m<sup>2</sup>/24hod. Tato vrstva současně vykazovala oleofobitu 6 (podle AATCC 118).

Takto připravená vrstva nanovláken z modifikovaného polyuretanu se následně využila pro  
40 výrobu třívrstvého textilního kompozitu laminační technologií hot-melt s gravírovacím válcem. Během ní se na polyesterovou tkaninou (dostava osnovy 70,87/cm, dostava útku 43,31/cm; jemnost osnovy a útku 50 denier, 100 % polyester) s plošnou hmotností 80 g/m<sup>2</sup>, výparným odporem 1,2 Pa.m<sup>2</sup>/W a ratingem po deseti cyklech praní 80 dle AATCC 22-2010 (DWR (80/10)), gravírovacím válcem nanaslo polyuretanové reaktivní tavné lepidlo, které se na něm  
45 roztavilo při teplotě 110 °C. Povrch gravírovacího válce byl z 28 % zakryt laminačními body kruhového tvaru s průměrem 0,7 mm a výškou 0,1 mm, Nános pojiva byl přibližně 9 g/m<sup>2</sup>. Na povrch polyesterové textilie, na který se nanášelo pojivo se průběžně ukládala membrána tvořená jednou vrstvou nanovláken z modifikovaného polyuretanu uloženou ze své výroby na sulfátovém papíře a obě vrstvy se pojily při průchodu šterbinou mezi laminačním a přítlačným  
50 válcem, při tlaku 6 bar. Z vrstvy nanovláken se přitom současně odstraňoval sulfátový papír. Takto připravený dvouvrstvý laminát se nechal 48 hodin odležet, aby došlo k dostatečnému vytvrzení reaktivního lepidla. Poté se na volný povrch nanovláknenné membrány stejným postupem jako v předchozí kroku nanaslo polyuretanové reaktivní tavné lepidlo a za stejných podmínek se k ní připojila nylonová pletenina o plošné hmotnosti 30 g/m<sup>2</sup> (jemnost osnovy 20  
55 denier, 100 % nylon).

Tímto způsobem se vytvořil třívrstvý textilní kompozit, který dosahoval hydrostatické odolnosti 10000 až 11000 mm vodního sloupce a prodyšnosti 0,222 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 3,7 l/m<sup>2</sup>/s při 125 Pa.

### 5 Příklad 3

Ze stejného roztoku jako v příkladu 1 se stejným způsobem, avšak při rychlosti posunu podkladového materiálu 0,192 m/min, vytvořila vrstva nanovláken z modifikovaného polyuretanu tvořená bimodální směsí nanovláken o průměru 50 až 100 nm a 300 až 400 nm, ve vzájemném poměru 3:1. Její plošná hmotnost byla díky vyšší rychlosti posunu podkladového materiálu 6,5 g/m<sup>2</sup>. Její výparný odpor byl nižší než 1,0 Pa.m<sup>2</sup>/W, její hydrostatická odolnost byla 3780 mm vodního sloupce, prodyšnost 0,546 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 9,1 l/m<sup>2</sup>/s při 125 Pa a paropropustnost  $\geq 60\,000$  g/m<sup>2</sup>/24 hod. Tato vrstva současně vykazovala oleofobitu 6 (podle AATCC 118).

15

### Příklad 4

Pro přípravu roztoku modifikovaného polyuretanu pro zvlákňování se použil zásobní roztok tohoto polyuretanu v dimethylformamidu s koncentrací modifikovaného polyuretanu 30 %. K tomuto zásobnímu roztoku se přidal další dimethylformamid a ethylacetát ve vzájemném poměru 4,9:1 a za normální pokojové teploty se vytvořil roztok s koncentrací modifikovaného polyuretanu 15,4 %. Elektrická vodivost takto připraveného roztoku se následně přidavkem kvarterní amoniové soli zvýšila na 30,5  $\mu$ S/cm; jeho výsledná viskozita byla 1850 mPa.s (při 22 °C).

25

Tento roztok se umístil do zásobních tanků zařízení pro elektrostatické zvlákňování technologie Nanospider<sup>TM</sup>, které bylo opatřeno osmi zvlákňovacími elektrodami tvořenými statickou strunou dle EP 2173930, rozdělenými po čtyřech do dvou zvlákňovacích modulů, přičemž tyto zvlákňovací elektrody byly propojeny s kladným pólem zdroje (zdrojů) vysokého stejnosměrného napětí. Proti každé ze zvlákňovacích elektrod byla ve vzdálenosti 180 mm uspořádaná strunová sběrná elektroda propojená se záporným pólem zdroje (zdrojů) vysokého stejnoměrného napětí. Elektrické pole vytvořené mezi zvlákňovacími elektrodami a sběrnými elektrodami mělo intenzitu 0,4 kV/mm.

Prostorem mezi zvlákňovacími elektrodami a sběrnými elektrodami obou zvlákňovacích modulů procházel ve vzdálenosti 165 mm od zvlákňovacích elektrod podkladový materiál tvořený neběleným sulfátovým papírem (konkrétně BRANOperl BPC 85), který se při zvlákňování posunoval ve směru své délky rychlostí 0,08 m/min. Při elektrostatickém zvlákňování se na něm ukládala vytvářená nanovlákná, která na něm vytvořila vrstvu s plošnou hmotností 19,3 g/m<sup>2</sup> tvořenou bimodální směsí nanovláken o průměru 50 až 200 nm a 400 až 600 nm, ve vzájemném poměru 7:3. Výparný odpor této vrstvy byl nižší než 1,0 Pa.m<sup>2</sup>/W, její hydrostatická odolnost byla 12000 mm vodního sloupce, prodyšnost 0,219 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 3,65 l/m<sup>2</sup>/s při 125 Pa a paropropustnost  $\geq 60\,000$  g/m<sup>2</sup>/24hod. Tato vrstva současně vykazovala oleofobitu 6 (podle AATCC 118).

45

### Příklad 5

Ze stejného roztoku jako v příkladu 4 se stejným způsobem, avšak při rychlosti podélného posunu podkladového materiálu 0,12 m/min, vytvořila vrstva nanovláken z modifikovaného polyuretanu tvořená bimodální směsí nanovláken o průměru 50 až 200 nm a 400 až 600 nm, ve vzájemném poměru 7:3. Její plošná hmotnost byla díky vyšší rychlosti podélného posunu podkladového materiálu 12,7 g/m<sup>2</sup>. Její výparný odpor byl nižší než 1,0 Pa.m<sup>2</sup>/W, hydrostatická odolnost byla 10000 mm vodního sloupce, její prodyšnost 0,314 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 5,23 l/m<sup>2</sup>/s při 125 Pa a paropropustnost  $\geq 60\,000$  g/m<sup>2</sup>/24hod. Tato vrstva současně vykazovala oleofobitu 6 (podle AATCC 118).

55

**Příklad 6**

Ze stejného roztoku jako v příkladu 4 se stejným způsobem, avšak při rychlosti posunu podkladového materiálu 0,2 m/min, vytvořila vrstva nanovláken z modifikovaného polyuretanu tvořená bimodální směsí nanovláken o průměru 50 až 200 nm a 400 až 600 nm, ve vzájemném poměru 7:3. Její plošná hmotnost byla díky vyšší rychlosti posunu podkladového materiálu 6,5 g/m<sup>2</sup>. Její výparný odpor byl nižší než 1,0 Pa.m<sup>2</sup>/W, její hydrostatická odolnost byla 7300 mm vodního sloupce, prodyšnost 0,549 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 9,15 l/m<sup>2</sup>/s při 125 Pa a paropropustnost ≥ 60 000 g/m<sup>2</sup>/24hod. Tato vrstva současně vykazovala oleofobitu 6 (podle AATCC 118).

Takto připravená vrstva nanovláken z modifikovaného polyuretanu se následně využila pro výrobu třívrstvého textilního kompozitu laminační technologií hot-melt s gravírovacím válcem. Během ní se na polyesterovou tkaninu (dostava osnovy 70,87/cm, dostava útku 43,31/cm; jemnost osnovy a útku 50 denier, 100 % polyester) s plošnou hmotností 80 g/m<sup>2</sup>, výparným odporem 1,2 Pa.m<sup>2</sup>/W a ratingem po deseti cyklech praní 80 dle AATCC 22-2010 (DWR (80/10)), gravírovacím válcem nanoslo polyuretanové reaktivní tavné lepidlo, které se na gravírovacím válci roztavilo při teplotě 110 °C. Povrch gravírovacího válce byl z 28 % zakryt laminačními body kruhového tvaru s průměrem 0,7 mm a výškou 0,1 mm. Nános pojiva byl přibližně 9 g/m<sup>2</sup>. Na povrch polyesterové textilie, na který se nanášelo pojivo se průběžně ukládala membrána tvořená jednou vrstvou nanovláken z modifikovaného polyuretanu uloženou ze své výroby na sulfátovém papíře a obě vrstvy se pojily při průchodu štěrbinou mezi laminačním a přítlačným válcem, při tlaku 6 bar, přičemž se z vrstvy nanovláken současně odstraňoval sulfátový papír. Takto připravený dvouvrstvý laminát se nechal 48 hodin odležet, aby došlo k dostatečnému vytvrzení reaktivního lepidla. Poté se na volný povrch nanovlákené membrány stejným postupem jako v předchozí kroku nanoslo polyuretanové reaktivní tavné lepidlo a za stejných podmínek se se k ní připojila nylonová pletenina o plošné hmotnosti 30 g/m<sup>2</sup> (jemnost osnovy 20 denier, 100 % nylon).

Tímto způsobem se vytvořil třívrstvý textilní kompozit, který dosahoval hydrostatické odolnosti 7000 mm vodního sloupce a prodyšnosti 0,305 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 5,09 l/m<sup>2</sup>/s při 125 Pa, výparný odpor 2,2 Pa.m<sup>2</sup>/W a propustnost pro vodní páru 25 000 g/m<sup>2</sup>/24hod.

Tento laminát se následně podrobil pracím testům podle ISO 6330:2000, při kterých se použila pračka s předním plněním, přičemž každý z pěti pracích cyklů probíhal 50 minut při teplotě 30 °C, s otáčkami bubnu pračky 800 min<sup>-1</sup>, při náplni pračky 2 kg. Poté se vypraný kompozit za pokojové teploty usušil na sušáku. Tyto prací testy se pro srovnání provedly ve dvou variantách - v čisté vodě, a s použitím standardního IEC-A\* detergentu. V prvním případě klesla hydrostatická odolnost kompozitu na 5000 mm vodního sloupce (tj. 71 % výchozí hodnoty) a prodyšnost na 0,244 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 4,07 l/m<sup>2</sup>/s (tj. 80 % výchozí hodnoty), přičemž výparný odpor a propustnost pro vodní páru zůstaly beze změny; v druhém pak hydrostatická odolnost klesla na 4000 mm vodního sloupce (tj. 57 % výchozí hodnoty) a prodyšnost na 0,244 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 4,07 l/m<sup>2</sup>/s (tj. 80 % výchozí hodnoty), přičemž výparný odpor a propustnost pro vodní páru zůstaly zachovány. Z toho je zřejmé, že textilní kompozit si i po 5-ti cyklech praní zachovává vlastnosti vhodné pro jeho praktické využití v oděvním průmyslu. Současně je zřejmé i to, že pokles prodyšnosti není způsoben vazbou povrchově aktivní látky (látka) na nanovlákná z modifikovaného polyuretanu, protože k němu dochází i při praní v čisté vodě, a je pravděpodobně způsoben lokální změnou velikosti pórů vrstvy nanovláken při kontaktu s vodou. Mezi nanovlákný je současně dostatečná koheze, takže nedochází k delaminaci a poškození struktury nanovlákené vrstvy.

**Příklad 7**

Ze stejného roztoku jako v příkladu 4 se stejným způsobem, avšak při rychlosti posunu podkladového materiálu 0,4 m/min, vytvořila vrstva nanovláken z modifikovaného polyuretanu

tvořená bimodální směsí nanovláken o průměru 50 až 200 nm a 400 až 600 nm, ve vzájemném poměru 7:3. Její plošná hmotnost byla díky vyšší rychlosti posunu podkladového materiálu 3,6 g/m<sup>2</sup>. Její výparný odpor byl nižší než 1,0 Pa.m<sup>2</sup>/W, její hydrostatická odolnost byla 1500 mm vodního sloupce, prodyšnost 1,24 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 20,7 l/m<sup>2</sup>/s při 125 Pa a paropropustnost ≥ 60 000 g/m<sup>2</sup>/24hod. Tato vrstva současně vykazovala oleofobitu 6 (podle AATCC 118).

### Příklad 8

Pro přípravu roztoku modifikovaného polyuretanu pro zvlákňování se použil zásobní roztok tohoto polyuretanu v dimethylformamidu s koncentrací modifikovaného polyuretanu 30 %. K tomuto zásobníku roztoku se přidal další dimethylformamid a ethylacetát ve vzájemném poměru 5,2:1 a za normální pokojové teploty se vytvořil roztok s koncentrací modifikovaného polyuretanu 17,5 %. Elektrická vodivost takto připraveného roztoku se následně přidávkou kvarterní amoniové soli zvýšila na 29,3 μS/cm; jeho výsledná viskozita byla 2170 mPa.s (při 22 °C).

Tento roztok se umístil do zásobních tanků zařízení pro elektrostatické zvlákňování technologie Nanospider<sup>TM</sup>, které bylo opatřeno osmi zvlákňovacími elektrodami tvořenými statickou strunou dle EP 2173930, rozdělenými po čtyřech do dvou zvlákňovacích modulů, přičemž tyto zvlákňovací elektrody byly propojeny s kladným pólem zdroje (zdrojů) vysokého stejnosměrného napětí. Proti každé ze zvlákňovacích elektrod byla ve vzdálenosti 200 mm uspořádaná strunová sběrná elektroda propojená se záporným pólem zdroje (zdrojů) vysokého stejnoměrného napětí. Elektrické pole vytvořené mezi zvlákňovacími elektrodami a sběrnými elektrodami mělo intenzitu 0,35 kV/mm.

Prostorem mezi zvlákňovacími elektrodami a sběrnými elektrodami obou zvlákňovacích modulů procházel ve vzdálenosti 170 mm od zvlákňovacích elektrod podkladový materiál tvořený neběleným sulfátovým papírem (konkrétně BRANOperl BPC 85), který se při zvlákňování posouval ve směru své délky rychlostí 0,077 m/min. Při elektrostatickém zvlákňování se na tomto podkladovém materiálu ukládala vytvářená nanovlákna z modifikovaného polyuretanu, která na něm vytvořila vrstvu s plošnou hmotností 17,2 g/m<sup>2</sup> tvořená bimodální směsí nanovláken o průměru 100 až 300 nm a 500 až 700 nm, ve vzájemném poměru 4:1. Výparný odpor této vrstvy byl nižší než 1,0 Pa.m<sup>2</sup>/W, její hydrostatická odolnost byla 9100 mm vodního sloupce, prodyšnost 0,305 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 5,08 l/m<sup>2</sup>/s při 125 Pa a paropropustnost ≥ 60 000 g/m<sup>2</sup>/24hod. Tato vrstva současně vykazovala oleofobitu 8 (podle AATCC 118).

### Příklad 9

Ze stejného roztoku jako v příkladu 8 se stejným způsobem, avšak při rychlosti podélného posunu podkladového materiálu 0,12 m/min, vytvořila vrstva nanovláken z modifikovaného polyuretanu tvořená bimodální směsí nanovláken o průměru 100 až 300 nm a nanovláken o průměru 500 až 700 nm, ve vzájemném poměru 4:1. Její plošná hmotnost byla díky vyšší rychlosti podélného posunu podkladového materiálu 9,7 g/m<sup>2</sup>. Její výparný odpor byl nižší než 1,0 Pa.m<sup>2</sup>/W, hydrostatická odolnost 8300 mm vodního sloupce, její prodyšnost 0,67 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/min, resp. 11,17 l/m<sup>2</sup>/s při 125 Pa a paropropustnost ≥ 60 000 g/m<sup>2</sup>/24hod. Tato vrstva současně vykazovala oleofobitu 7 (podle AATCC 118).

### Příklad 10

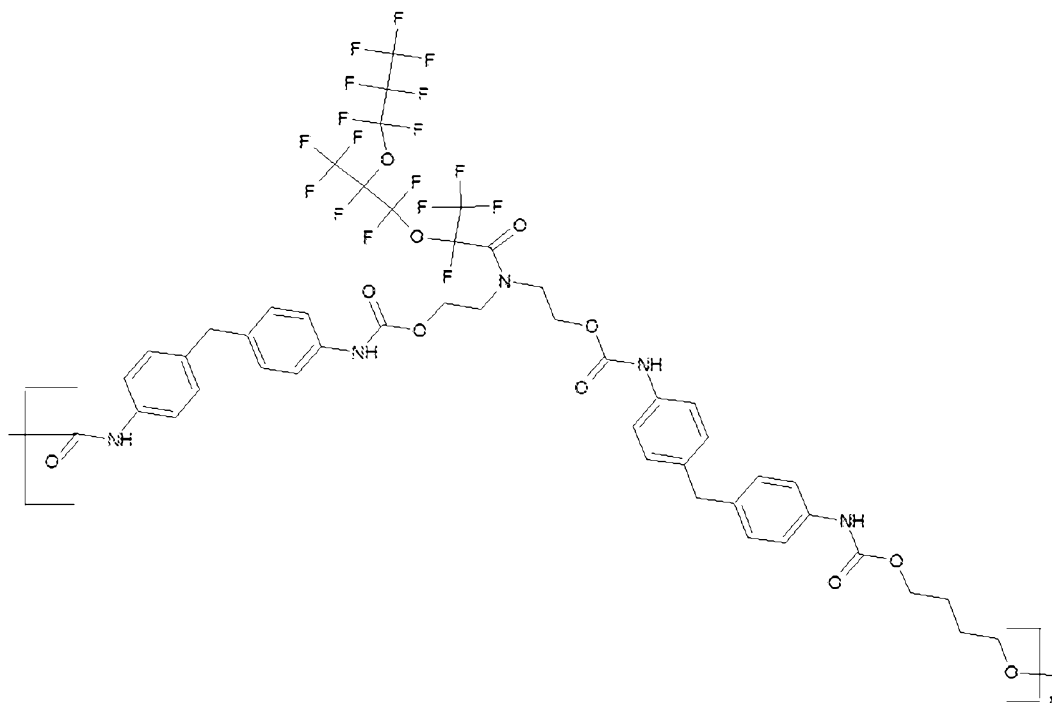
Ze stejného roztoku jako v příkladu 8 se stejným způsobem, avšak při rychlosti podélného posunu podkladového materiálu 0,2 m/min, vytvořila vrstva nanovláken z modifikovaného polyuretanu tvořená bimodální směsí nanovláken o průměru 100 až 300 nm a nanovláken o průměru 500 až 700 nm, ve vzájemném poměru 4:1. Její plošná hmotnost byla díky vyšší rychlosti podélného posunu podkladového materiálu 6,4 g/m<sup>2</sup>. Její výparný odpor byl nižší než 1,0 Pa.m<sup>2</sup>/W, hydrostatická odolnost 5800 mm vodního sloupce (%), její prodyšnost 1,036

$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ , resp.  $17,27 \text{ l}/\text{m}^2/\text{s}$  při 125 Pa a paropropustnost  $\geq 60\,000 \text{ g}/\text{m}^2/24\text{hod}$ . Tato vrstva současně vykazovala oleofobitu 6 (podle AATCC 118).

5

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Nanovláknenná membrána **vyznačující se tím, že** je tvořena alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu následujícího strukturního vzorce:



s molekulovou hmotností 50 000 až 250 000 Da.

2. Nanovláknenná membrána podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** je tvořena alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu s molekulovou hmotností 70 000 až 110 000 Da.
3. Nanovláknenná membrána podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** obsahuje vrstvu nanovláken z modifikovaného polyuretanu, která obsahuje dvě frakce nanovláken navzájem se lišící průměrem nanovláken.
4. Nanovláknenná membrána podle nároku 3, **vyznačující se tím, že** je tvořená vrstvou nanovláken, která je tvořená bimodální směsí nanovláken z modifikovaného polyuretanu s frakcemi nanovláken o průměru 50 až 100 nm a 300 až 400 nm, ve vzájemném poměru těchto frací 5:1 až 4:3.
5. Nanovláknenná membrána podle nároku 3, **vyznačující se tím, že** je tvořená vrstvou nanovláken, která je tvořená bimodální směsí nanovláken z modifikovaného polyuretanu s frakcemi nanovláken o průměru 50 až 200 nm a 400 až 600 nm, ve vzájemném poměru těchto frací 5:1 až 4:3.
6. Nanovláknenná membrána podle nároku 3, **vyznačující se tím, že** je tvořená vrstvou nanovláken, která je tvořená bimodální směsí nanovláken z modifikovaného polyuretanu

s frakcemi nanovláken o průměru 100 až 300 nm a 500 až 700 nm, ve vzájemném poměru těchto frakcí 5:1 až 4:3.

7. Nanovláknenná membrána podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že obsahuje alespoň dvě na sobě uložené vrstvy nanovláken z modifikovaného polyuretanu.**

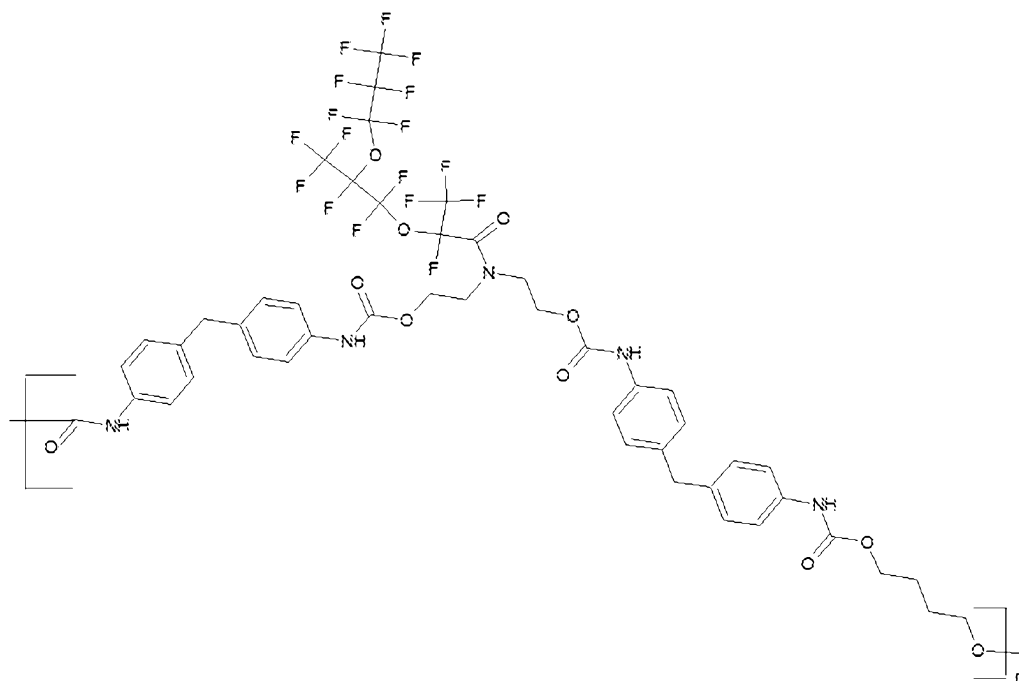
8. Nanovláknenná membrána podle nároku 7, **vyznačující se tím, že alespoň dvě na sobě uložené vrstvy nanovláken z modifikovaného polyuretanu se navzájem liší průměrem vláken a/nebo plošnou hmotností a/nebo tloušťkou a/nebo podílem v nich obsažených nanovláken z modifikovaného polyuretanu a/nebo molekulovou hmotností modifikovaného polyuretanu.**

9. Nanovláknenná membrána podle nároku 7 nebo 8, **vyznačující se tím, že alespoň jedna její vrstva nanovláken z modifikovaného polyuretanu, obsahuje dvě frakce nanovláken s různým průměrem.**

10. Nanovláknenná membrána podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že má plošnou hmotnost 3 až 20 g/m<sup>2</sup>.**

11. Nanovláknenná membrána podle nároku 10, **vyznačující se tím, že má plošnou hmotnost 4 až 12 g/m<sup>2</sup>, s výhodou 5 až 10 g/m<sup>2</sup>.**

12. Způsob přípravy nanovláknenné membrány podle nároku 1, **vyznačující se tím, že se připraví roztok modifikovaného polyuretanu následujícího strukturního vzorce:**



s molekulovou hmotností 50 000 až 250 000 Da v dimethylformamidu s koncentrací modifikovaného polyuretanu 10 až 20 % a z tohoto roztoku se zvlákněním vytvoří nanovlákn.

13. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím, že roztok modifikovaného polyuretanu se vytvoří s koncentrací modifikovaného polyuretanu 12 až 18 %.**

14. Způsob podle nároku 12 nebo 13, **vyznačující se tím, že roztok modifikovaného polyuretanu dále obsahuje až 11 % ethylacetátu.**

15. Způsob podle libovolného z nároků 12 až 14, **vyznačující se tím, že** elektrická vodivost roztoku modifikovaného polyuretanu se před jeho zvlákněním zvýší přidáním alespoň jedné kvarterní amoniové soli na 28 až 32  $\mu\text{S}/\text{cm}$  při teplotě 22 °C a tento se roztok zvlákni elektrostatickým zvláknováním.

5

16. Způsob podle libovolného u nároků 12 až 15, **vyznačující se tím, že** roztok modifikovaného polyuretanu se zvláknuje beztryskovým elektrostatickým zvláknováním.

10

17. Způsob podle libovolného z nároků 12 až 16, **vyznačující se tím, že** vytvářená nanovlákná se během zvláknování ukládají do vrstvy na porézním podkladovém materiálu s povrchovou rezistivitou menší než  $10^9 \Omega$  a objemovou rezistivitou menší než  $10^{10} \Omega$ .

15

18. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím, že** nanovlákná z modifikovaného polyuretanu se na podkladový materiál ukládají opakovaně ve vrstvičkách, až do dosažení požadované plošné hmotnosti.

20

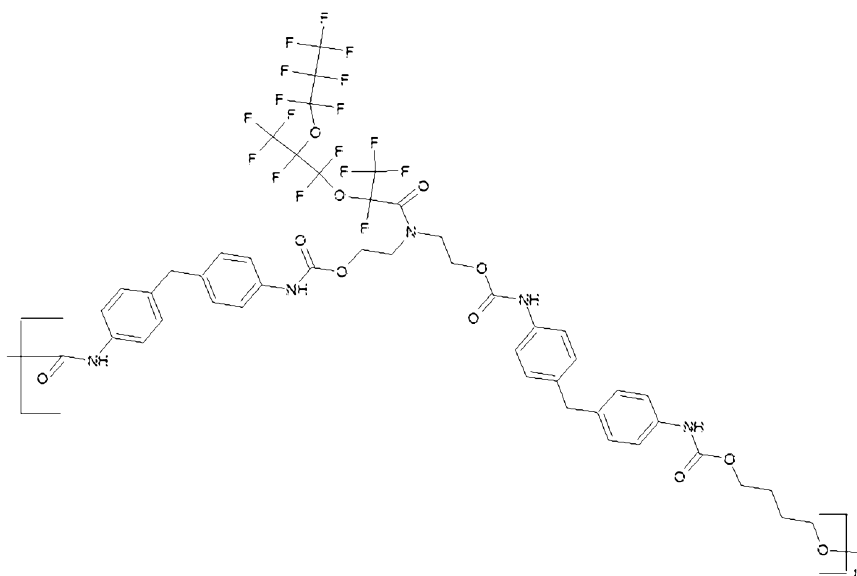
19. Způsob podle nároku 18, **vyznačující se tím, že** nanovlákná z modifikovaného polyuretanu se alespoň při jednom opakování vytváří z roztoku s jinou koncentrací modifikovaného polyuretanu a/nebo s jinou molekulovou hmotností modifikovaného polyuretanu, v důsledku čehož se vytváří strukturovaná nanovláknenná membrána kombinující nanovlákná různých průměrů.

25

20. Způsob podle libovolného z nároků 17 až 19, **vyznačující se tím, že** podkladovým materiálem je sulfátový nebo silikonový papír.

30

21. Textilní kompozit **vyznačující se tím, že** obsahuje alespoň jednu vrstvu textilie s výparným odporem menším než  $1,5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ , přičemž na alespoň jednom povrchu této vrstvy je uložena nanovláknenná membrána tvořena alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu následujícího strukturního vzorce:



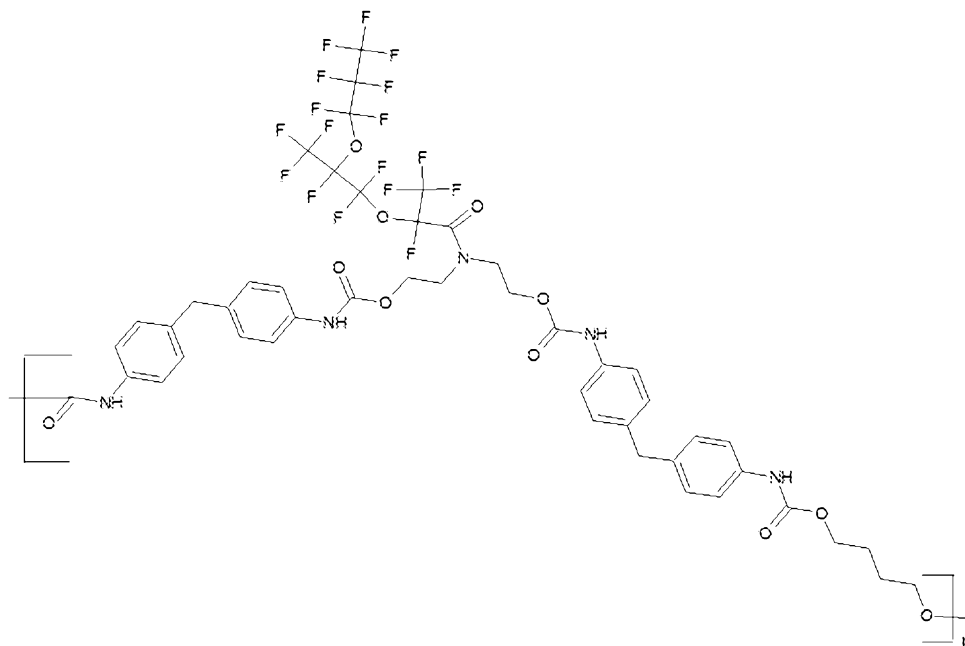
s molekulovou hmotností 50 000 až 250 000 Da, která je s vrstvou textilie spojena bodovými a/nebo úsečkovými a/nebo liniovými spoji tavného pojiva.

35

22. Textilní kompozit podle nároku 21, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána je tvořena alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu s molekulovou hmotností 70 000 až 110 000 Da.

23. Textilní kompozit podle nároku 21 nebo 22, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána obsahuje vrstvu nanovláken z modifikovaného polyuretanu, která obsahuje dvě frakce nanovláken s různým průměrem.
- 5 24. Textilní kompozit podle nároku 23, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána je tvořená vrstvou nanovláken, která je tvořená bimodální směsí nanovláken z modifikovaného polyuretanu s frakcemi nanovláken s průměrem 50 až 100 nm a 300 až 400 nm, ve vzájemném poměru těchto frakcí 5:1 až 4:3.
- 10 25. Textilní kompozit podle nároku 23, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána je tvořená vrstvou nanovláken, která je tvořená bimodální směsí nanovláken z modifikovaného polyuretanu s frakcemi nanovláken s průměrem 50 až 200 nm a 400 až 600 nm, ve vzájemném poměru těchto frakcí 5:1 až 4:3.
- 15 26. Textilní kompozit podle nároku 23, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána je tvořená vrstvou nanovláken, která je tvořená bimodální směsí nanovláken z modifikovaného polyuretanu s frakcemi nanovláken s průměrem 100 až 300 nm a 500 až 700 nm, ve vzájemném poměru těchto frakcí 5:1 až 4:3.
- 20 27. Textilní kompozit podle libovolného z nároků 21 až 26, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána je uložena mezi dvěma vrstvami textilie, z nichž každá má výparný odpor menší než  $1,5 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ , a je s oběma těmito vrstvami spojena bodovými a/nebo úsečkovými a/nebo liniovými spoji tavného pojiva.
- 25 28. Textilní kompozit podle libovolného z nároků 21 až 27, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána obsahuje alespoň dvě na sobě uložené vrstvy nanovláken z modifikovaného polyuretanu.
- 30 29. Textilní kompozit podle nároku 28, **vyznačující se tím, že** alespoň dvě na sobě uložené vrstvy nanovláken z modifikovaného polyuretanu se navzájem liší průměrem vláken a/nebo plošnou hmotností a/nebo tloušťkou a/nebo podílem v nich obsažených nanovláken z modifikovaného polyuretanu a/nebo molekulovou hmotností modifikovaného polyuretanu.
- 35 30. Textilní kompozit podle nároku 28 nebo 29, **vyznačující se tím, že** alespoň jedna vrstva nanovláknenné membrány obsahuje dvě frakce nanovláken z modifikovaného polyuretanu s různým průměrem.
- 40 31. Textilní kompozit podle libovolného z nároků 21 až 30, **vyznačující se tím, že** obsahuje alespoň dvě na sobě uložené nanovláknenné membrány, z nichž je alespoň jedna tvořena alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu.
- 45 32. Textilní kompozit podle libovolného z nároků 21 až 30, **vyznačující se tím, že** obsahuje alespoň dvě nanovláknenné membrány, z nichž je alespoň jedna tvořena alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu, přičemž tyto membrány jsou navzájem oddělené vrstvou textilie nebo vrstvou nanovláken, která obsahuje méně než 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu.
- 50 33. Textilní kompozit podle libovolného z nároků 20 až 31, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána má plošnou hmotnost 3 až  $20 \text{ g/m}^2$ .
34. Textilní kompozit podle nároku 33, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána má plošnou hmotnost 4 až  $12 \text{ g/m}^2$ , s výhodou 5 až  $10 \text{ g/m}^2$ .

35. Způsob výroby textilního kompozitu podle nároku 21, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána, která je tvořena alespoň jednou vrstvou nanovláken, která obsahuje alespoň 60 % nanovláken z modifikovaného polyuretanu následujícího strukturního vzorce:



- 5 molekulovou hmotností 50 000 až 250 000 Da, se prostřednictvím bodových a/nebo úsečkových a/nebo liniových spojů tavného pojiva spojí s alespoň jednou vrstvou textilie, která má výparný odpor menší než 1,5 Pa.m<sup>2</sup>/W.
- 10 36. Způsob podle nároku 35, **vyznačující se tím, že** tavné pojivo se nanese na povrch nanovláknenné membrány gravírovacím válcem, přičemž zakrytí gravírovacího válce je nižší než 30 %, objem laminárních bodů menší než 15 ml/m<sup>2</sup>, hloubka laminárních bodů menší než 0,2 mm a nános pojiva menší než 10 g/m<sup>2</sup>.
- 15 37. Způsob podle nároku 35 nebo 36, **vyznačující se tím, že** na volný povrch nanovláknenné membrány spojené s textilií se gravírovacím válcem nanese tavné pojivo, přičemž zakrytí gravírovacího válce laminačními body je nižší než 30 %, objem laminárních bodů menší než 15 ml/m<sup>2</sup>, hloubka laminárních bodů menší než 0,2 mm a nános pojiva menší než 10 g/m<sup>2</sup>, poté se na povrch nanovláknenné membrány s naneseným tavným pojivem uloží další vrstva textilie, která
- 20 má výparný odpor menší než 1,5 Pa.m<sup>2</sup>.W<sup>-1</sup>, a nanovláknenná membrána se s touto vrstvou textilie spojí prostřednictvím bodových a/nebo úsečkových a/nebo liniových spojů za působení zvýšeného tlaku.
- 25 38. Způsob podle libovolného z nároků 35 až 37, **vyznačující se tím, že** nanovláknenná membrána se s alespoň jednou vrstvou textilie spojí při působení tlaku do 6 barů.