

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 448

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

D01D 5/06 (2006.01)
C08G 63/02 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-790**
(22) Přihlášeno: **06.11.2015**
(40) Zveřejněno: **25.01.2017**
(Věstník č. 4/2017)
(47) Uděleno: **14.12.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **25.01.2017**
(Věstník č. 4/2017)

(56) Relevantní dokumenty:
S Vju et al.: "Preparation and properties of PLLA/PLCL fibres for potential use as a monofilament suture" The Journal of The Textile Institute 101(9), 835-841, 2010; B. Azimi et al.: "Poly(e-caprolactone) Fiber: An Overview" Journal of Engineered Fibers and Fabrics 9(3) s. 74-90 (2014); B. Gupta et al.: "Poly(lactic acid) fiber: An overview" Prog. Polym. Sci. 32, 455-482 (2007); S. Zhu et al.: "Study on the Morphologies and Formational Mechanism of Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) Ultrafine Fibers by Dry-Jet-Wet-Electrospinning", Journal of Nanomaterials Vol. 2012, Article ID 525419
DOI: 10.1155/2012/525419; POLY(LACTIC ACID) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications (R. Auras et al Eds.) Wiley, Hoboken 2010 ISBN 978-0-470-29366-9 (cloth)
[https://books.google.de/books?id=UBUdo_mbr6AC&pg=PA59&lpg=PA59&dq=poly\(lactic+acid\)+synthesis+structures+properties+applications&source=bl&ots=fOCnHu5eVH&sig=VXek54myLo71tnT0sScW1Sk11KE&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKewi7r77m5ZLNahUGvxQKHTfjAhcQ6AEIYTAH#v=onepage&q=335&f=false](https://books.google.de/books?id=UBUdo_mbr6AC&pg=PA59&lpg=PA59&dq=poly(lactic+acid)+synthesis+structures+properties+applications&source=bl&ots=fOCnHu5eVH&sig=VXek54myLo71tnT0sScW1Sk11KE&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKewi7r77m5ZLNahUGvxQKHTfjAhcQ6AEIYTAH#v=onepage&q=335&f=false)
; M. R. Williamson, A.G.A.Coombes et al.: "Gravity spinning of polycaprolactone fibres for application in tissue engineering" Biomaterials 25, 459-465 (2004).
WO 2012/047100 A1.

(73) Majitel patentu:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:
prof. RNDr. Ivana Márová, CSc., Brno - Bystrc, CZ
Vojtěch Kunderát, Ostrava - Moravská Ostrava, CZ
RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc., Brno, CZ

(54) Název vynálezu:
Polymerní vlákno a způsob jeho výroby

(57) Anotace:
Způsob výroby polymerního vlákna
z polyhydroxybutyrátu nebo kopolymeru
hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem zvlákněním
z roztoku polymeru v rozpouštědle vytlačovaného do
srážedla, kde množství hydroxyvalerátu v kopolymeru
hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem činí maximálně
30 % hmotn., zvlákněný polymer nebo kopolymer má
hmotnostně střední molekulovou hmotnost 50000 až
1000000 Da, srážedlem jsou alkoholy s teplotou tuhnutí
vyšší než -70 °C a koncentrací minimálně 75 % hmotn.,
rozpuštědlem polymeru nebo kopolymeru je chloroform,
dichloretan a/nebo dichlormethan, přičemž koncentrace
polymeru nebo kopolymeru v rozpouštědle nebo směsi
rozpuštědel je 0,1 až 20 % hmotn., teplota roztoku
polyhydroxybutyrátu nebo kopolymeru hydroxybutyrátu
s hydroxyvalerátem je v rozmezí 0 °C až 50 °C a teplota
srážedla je v rozmezí -70 °C až 70 °C.

CZ 306448 B6

Polymerní vlákno a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká polymerů obsahujících v hlavním řetězci heteroatomy kyslíku a patřících do kategorie polyesterů a způsobu přípravy vláken se submikronovou strukturou postupem zvlákňování z roztoku těchto polymerů.

Dosavadní stav techniky

Polyestery, hlavně pak polyethyltereftalát (PETP), jsou polymery, jejichž použití pro výrobu vláken je známo již mnoho desetiletí. PETP je v současnosti nejrozšířenějším polymerem používaným k výrobě vláken. PETP, stejně jako polyamidy (PA), jsou nyní průmyslově zvlákňovány výhradně z taveniny.

V posledních zhruba 25 letech je vyvíjeno úsilí o to, aby byly využívány v praxi i jiné druhy polyesterů, zvláště pak těch, které lze zařadit do kategorie polymerů vyráběných člověkem či jinými živými organismy z obnovitelných přírodních zdrojů. Toho lze v případě PETP docílit pouze částečně tak, že ethylenglykol použitý v jeho syntéze, je vyráběn postupem, vycházejícím z látek patřících do skupiny sacharidů. Příkladem jsou sacharóza a škrob.

Polyestery, které lze zařadit do kategorie polymerů vyráběných člověkem či jinými živými organismy z obnovitelných přírodních zdrojů obvykle patří do kategorie biodegradovatelných materiálů. Mezi biodegradovatelné materiály ovšem patří i polymery vyrobené ze surovin neobnovitelných, například polykaprolakton (PCL).

Z hlediska vyráběného množství je v současnosti nejvíce rozšířeným polymerem vyráběných člověkem či jinými živými organismy z obnovitelných přírodních zdrojů kyselina polymléčná (PLA). Na významu nyní nabývá i polyhydroxybutyrát (PHB). Jeho biotechnologická příprava je popsána např. v patentu CZ 304 183 a patentové přihlášce WO 2014/032633/A1. Jak PLA, tak PHB se ale vyznačují tím, že k dosažení prakticky použitelných vlastností výrobků vyráběných z taveniny těchto polymerů je nutno tyto polymery modifikovat. Konkrétně se jedná o jejich velmi rychlou krystalizaci z taveniny a z toho resultující křehkost vyráběných výrobků.

Syntéze a zpracování PLA je věnována monografie [1]. Zvlákňování polymerů lze uskutečnit technologicky třemi způsoby: z taveniny, z roztoku a z gelu. Zvlákňování polymerů z roztoku je technologie dobře známá a průmyslově využívaná již více než 100 let. V současnosti jasně dominuje postup zvlákňování z taveniny, kterým je vyráběno přibližně 50 až 100 milionů tun vláken a/nebo monofilů ročně.

Zvlákňování z gelu je používáno u polyvinylchloridu (PVC) a polyethylenu (PE). Tato vlákna jsou minoritní svým rozsahem výroby. Takto je nyní vyráběno přibližně sto tisíc tun vláken ročně.

Základní informace o zvlákňování z roztoku, včetně obrázků podává literatura [1] a [2]. Zvlákňování z roztoku bylo a stále je používáno pro zvlákňování celulózy a jejích derivátů. Dále se běžně používá u polyakrylonitrilu (PAN). Takto je nyní vyráběno méně než jeden milion tun vláken ročně. Zvlákňování z roztoku je věnována celá řada patentů, např. CN103526371, US2013300013, JP2011256488, US5234651, US3996321, US3676540, JP2004277898, JP2004-218169, JPH01156507, JPH02139407, JPS62141115, JPH0544104, JPS5988930, JPH0226911, JPS584833, CH707560.

Princip zvlákňování z roztoku je v principu jednoduchý. Polymer se rozpustí a pak vysráží zpět ve formě vlákna. Z hlediska roztoku polymeru je však nutno řešit výběr rozpouštědla či směsi rozpouštědel, koncentrace roztoku polymeru a teplotu roztoku polymeru. Z hlediska srážení polymeru je nutno řešit výběr srážedla či směsi srážedel a teplotu srážedla. Z hlediska zařízení je nutno řešit výtlač roztoku (ml/min), průměr vytlačovací trysky (mm), rychlost odtahu vlákna (cm/min) a vlivy dalších faktorů [1]. Chceme-li tedy z polymerů jako je kyselina polymléčná (PLA), polykaprolakton (PCL) či polyhydroxybutyrát (PHB) (=přírodní polyestery) vyrábět vlákna, je výhodným pracovat technologií zvlákňování z roztoku. Roztoky lze zvlákňovat jak na nanovlákna metodou elektrostatického zvlákňování, jak uvádí např. spisy WO2014127099, US2014106167, CN103451753, DE 102012004227, CN101429685, US5234651, US3996321), tak na mikrovlákna technologií výše popsanou.

V případě PHB je tento postup zvláště výhodným, protože PHB je ze směsi získané biotechnologií izolován rozpuštěním PHB, následným odstředěním nerozpuštěného zbytku, vysrážením a vysušením. Případně může následovat i granulace. Použití roztoku PHB k výrobě vláken lze tedy vynechat kroky vysrážení a vysušení. Roztok PHB lze zvlákňovat jak na nanovlákna metodou elektrostatického zvlákňování tak na mikrovlákna technologií výše popsanou. Obě tyto technologie zvlákňování jsou použitelné i pro PLA a PCL. Zvlákňování PHB a/nebo kopolymeru PHBV je uváděno v řadě patentových spisů, jako například CN102493021, CN102181960, CN102146598, CN102146597 a CN10293676.

Pro zvlákňování z roztoku na mikrovlákna je udáváno v literatuře [5], že pro zvlákňování za sucha jsou používány koncentrace polymeru 15 až 60 % hmotn. při zvlákňování mokřím (do srážedla) pak koncentrace polymeru 5 až 25 % hmotn.

Reference:

1. Auras R., Loong-Tak L., Selke S.E.M., Hideto T. (Editors): POLY(LACTIC ACID), Synthesis, Structure, Properties and Applications, J. WILEY & SONS, Inc. Publications, New Jersey 2008, ISBN 978-0-470-29366-9 (cloth)
2. Kebl F.: Technologie chemických vláken, SNTL Praha 1977, str. 201 a 203
3. Pachekoski, W.M., Dalmolin, C., Marcondes Agnelli, J.A. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 2013, 16, 2, 327-332
4. Mishra S.P.: A Text Book of Fibre Science and Technology, New Age International, Bombay 2000, ISBN 81-224-1250-5
5. Kudláček L., Blažek J., Lauruský V.: Technologie chemických vláken, SNTL Praha, 1986, str. 276

Podstata vynálezu

Při zvlákňování PHB z roztoku se zjistilo, že při použití koncentrací polyhydroxybutyrátu (PHB) od velmi nízké (0,1 % hmotn.) až po vysokou max. 20 % hmotn., při laboratorní teplotě 23 °C srážením (mokřím zvlákňováním) do čistého srážedla. Vzniklé mikrovlákno není kompaktního průřezu, ale obsahuje v celém průřezu nanopóry, mikropóry a také póry o velikosti 200 nm až 1 µm.

Předmětem vynálezu je způsob výroby polymerního vlákna z polyhydroxybutyrátu (PHB) nebo kopolymeru hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem (PHBV) zvlákňováním z roztoku polymeru v rozpouštědle vytlačovaného do srážedla, kde v případě kopolymeru hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem činí množství hydroxyvalerátu v polymeru hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem maximálně 30 % hmotn. Zvlákňovaný polymer nebo kopolymer má hmotnostně střední molekulovou hmotnost 50000-100000 Da, srážedlem jsou alkoholy s teplotou tuhnutí vyšší než -70 °C a koncentrací minimálně 75 % hmotnostních. Srážedlem může být ethanol, isopropanol a/nebo methanol. Rozpouštědlem polymeru nebo kopolymeru je chloroform, dichlorethan a/nebo dich-

lormethan, přičemž koncentrace polymeru nebo kopolymeru v rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel je 0,1 až 20 % hmotn. Teplota roztoku polyhydroxybutyrátu nebo kopolymeru hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem je v rozmezí 0 °C až 50 °C a teplota srážedla je v rozmezí – 70 °C až 70 °C.

5

Při zvlákňování je pro dloužení využíváno rozdílu hustot rozpouštědel (vyšší hustota) a srážedel (nižší hustota), čímž je vlákno samovolně dlouženo gravitačním působením i bez mechanického odtahu vlákna.

10

Z uvedených polymerů se způsobem podle vynálezu získá polymerní vlákno, které má submikronovou strukturu, obsahující v celém průřezu nanopóry, mikropóry a také póry o velikosti 200 nm až 1 μm.

15

Objasnění výkresů

Obrázek 1: Schéma zvlákňování z roztoku do srážecí lázně [1]

Obrázek 2: Schéma zvlákňování z roztoku do temperované a odsávané komory [1]

Obrázek 3: Schéma zvlákňování z roztoku do srážecí lázně s prvním stupněm do vzduchu (plynu) [1]

20

Obrázek 4: Příčné řezy vláken z regenerované celulózy [2]

Obrázek 5: Schéma zvlákňování celulózy z roztoku [2]

Obrázek 6: SEM snímek PHB vlákna se submikronovou strukturou vyrobeného podle příkladu 1 – celé vlákno

25

Obrázek 7: SEM snímek PHB vlákna se submikronovou strukturou vyrobeného podle příkladu 1 – detail submikronové struktury uvnitř vlákna

Obrázek 8: SEM snímek PHB vlákna se submikronovou strukturou vyrobeného podle příkladu 1 – detail submikronové struktury na povrchu vlákna

Obrázek 9: SEM snímek PHB vlákna se submikronovou strukturou vyrobeného podle příkladu 7 – celé vlákno

30

Vynález je dále popsán podle příkladů provedení, které však žádným způsobem neomezují jiná možná provedení v rozsahu patentových nároků.

35

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Zvlákňování polyhydroxybutyrátu (PHB)

40

Polymerní vlákno se připravilo z komerčně dostupného polyhydroxybutyrátu (PHB) s hmotnostně střední molekulovou hmotností 900 000 Da. Připravil se roztok PHB o teplotě 23 °C v chloroformu (2,5 % hmotn.) jako rozpouštědle. Tento byl vytlačován z trysky o průměru 0,3 mm do ethanolu (azeotropická směs ethanol – voda obsahující 95,57 % hmotnostních ethanolu) o teplotě 23 °C. Rychlost vytlačování byla 1 ml/minuta a rychlost výtoku ve směru trysky byla 14 m/min. PHB se srážel ve formě vlákna cca. 30 mm od ústí trysky. Vysrážená vlákna byla pak vysušena při teplotě 23 °C a dále hodnocena.

45

Diferenciální dynamickou kalorimetrií (DSC) bylo zjištěno, že krystalinita PHB je 60 % hmotnostních. Krystalinita (% hmotn.) = $(\Delta_{vz}/\Delta_{l00}) \cdot 100$, Δ_{vz} je enthalpie tání měřeného vlákna. Pro en-

50

talpii tání PHB byl převzat údaj z literatury [3]. Entalpie tání 100 % krystalického PHB činí dle literatury 146 J.g^{-1} . Experimentálně získaný údaj entalpie činí $87,6 \text{ J.g}^{-1}$.

5 Na SEM snímcích (viz obrázky 6–8) je vidět submikronová struktura vzniklých vláken v celém jejich průřezu a na povrchu respektive.

Příklad 2

10 Zvlákňování polyhydroxybutyrátu

Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že ethanol (azeotropická směs ethanol – voda obsahující 95,57 % hmotn. ethanolu) měl teplotu -70°C .

15

Příklad 3

Zvlákňování polyhydroxybutyrátu

20 Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že jako srážedlo byl použit isopropanol při teplotě 23°C .

Příklad 4

25

Zvlákňování polyhydroxybutyrátu

Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že hmotnostně střední molekulová hmotnost PHB byla 80000 Da.

30

Příklad 5

Zvlákňování polyhydroxybutyrátu

35

Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že koncentrace PHB z roztoku v chloroformovém roztoku byla 0,1 % hmotn.

40

Příklad 6

Zvlákňování polyhydroxybutyrátu

45 Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že rozpouštědlem byl dichloroethan.

Příklad 7

50 Zvlákňování polyhydroxybutyrátu

Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že roztok PHB byl ochlazen na teplotu 0°C .

55

Příklad 8

Zvlákňování polyhydroxybutyrátu

- 5 Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že roztok PHB byl ohřát na teplotu 50 °C.

Příklad 9

10

Zvlákňování polyhydroxybutyrátu

- 15 Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že hmotnostně střední molekulová hmotnost PHB byla 80 000 Da, koncentrace polymeru v roztoku byla 20 % hmotn. a rozpouštědlem byl dichlormethan.

Příklad 10

20

Zvlákňování polyhydroxybutyrátu

Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že srážedkem byl ethanol o koncentraci 75 % hmotn. a chloroform o koncentraci 25 % hmotn.

25

Příklad 11

Zvlákňování polyhydroxybutyrátu

- 30 Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že srážedkem byl methanol.

Příklad 12

35

Zvlákňování kopolymeru hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem (PHBV)

- 40 Polymerní vlákno se připravilo jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že polymerem byl kopolymer hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem s obsahem hydroxyvalerátu 30 % hmotn. PHBV měl s hmotnostně střední molekulovou hmotnost 900000 Da.

Průmyslová využitelnost

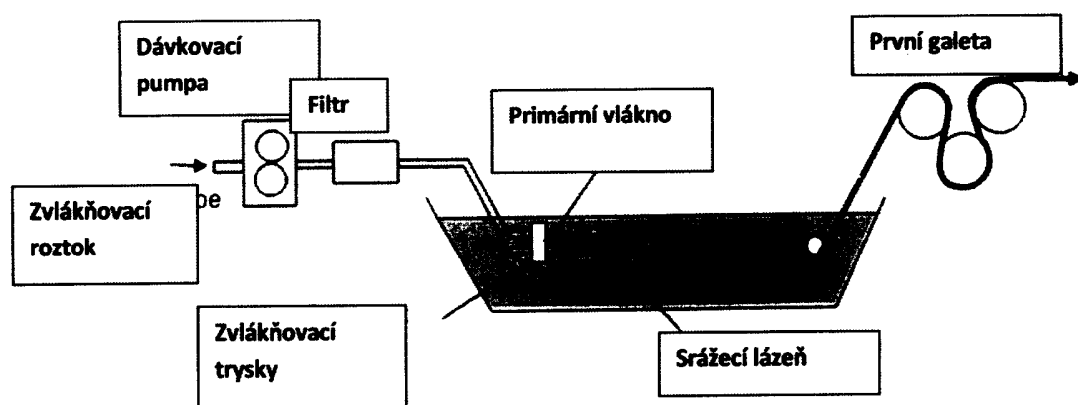
- 45 Polymerní vlákna připravená způsobem podle tohoto vynálezu jsou vyrobena z obnovitelných zdrojů a vyznačují biodegradabilitou. Jsou vhodná pro filtraci tekutin a plynů a mají využití také v oblasti tkáňového inženýrství.

PATENTOVÉ NÁROKY

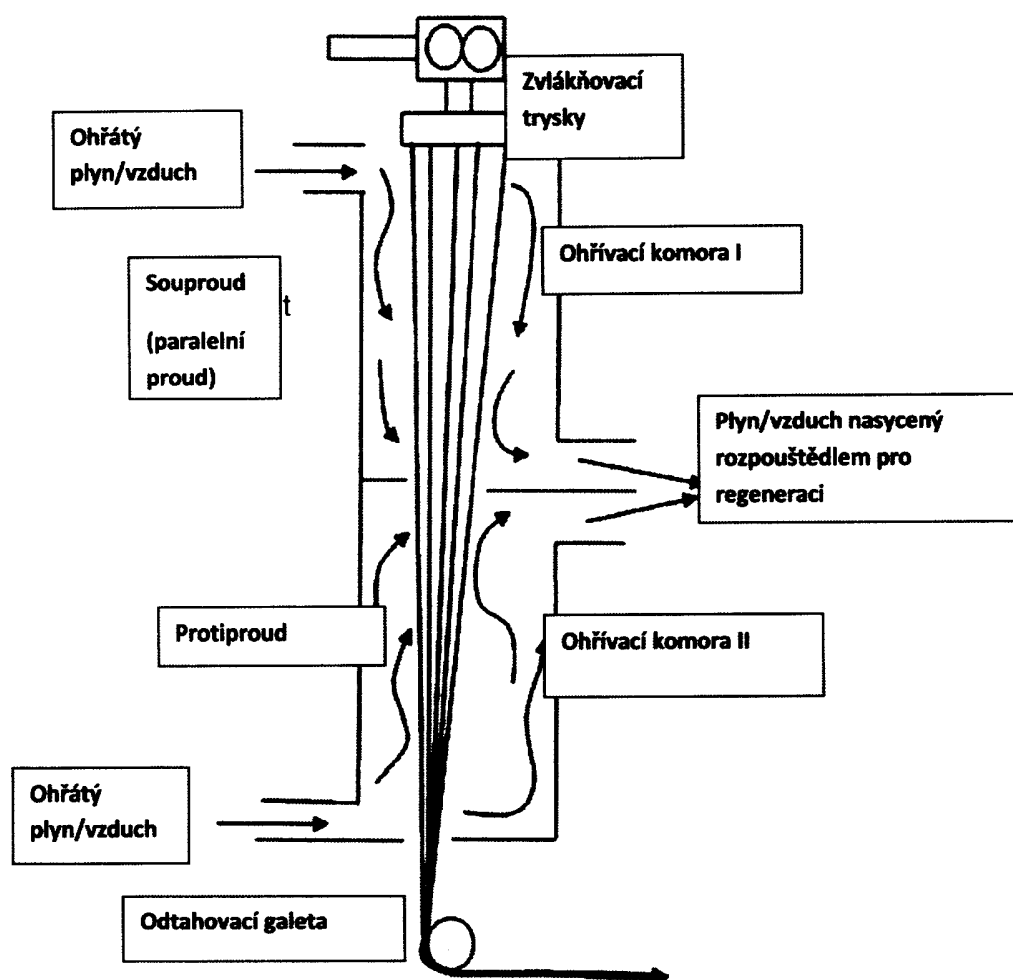
- 5 1. Způsob výroby polymerního vlákna z polyhydroxybutyrátu nebo kopolymeru hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem zvláknováním z roztoku polymeru v rozpouštědle vytlačovaného do srážedla, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že množství hydroxyvalerátu v kopolymeru hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem činí maximálně 30 % hmotn., zvláknovaný polymer nebo kopolymer má hmotnostně střední molekulovou hmotnost 50000 až 1000000 Da, srážedlem jsou alkoholy s
10 teplotou tuhnutí vyšší než -70°C a koncentrací minimálně 75 % hmotn., rozpouštědlem polymeru nebo kopolymeru je chloroform, dichlorethan a/nebo dichlormethan, přičemž koncentrace polymeru nebo kopolymeru v rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel je 0,1 až 20 % hmotn., teplota roztoku polyhydroxybutyrátu nebo kopolymeru hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátem je v rozmezí 0°C až 50°C a teplota srážedla je v rozmezí -70°C až 70°C .
- 15 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že srážedlem je ethanol, isopropanol a/nebo methanol.

20

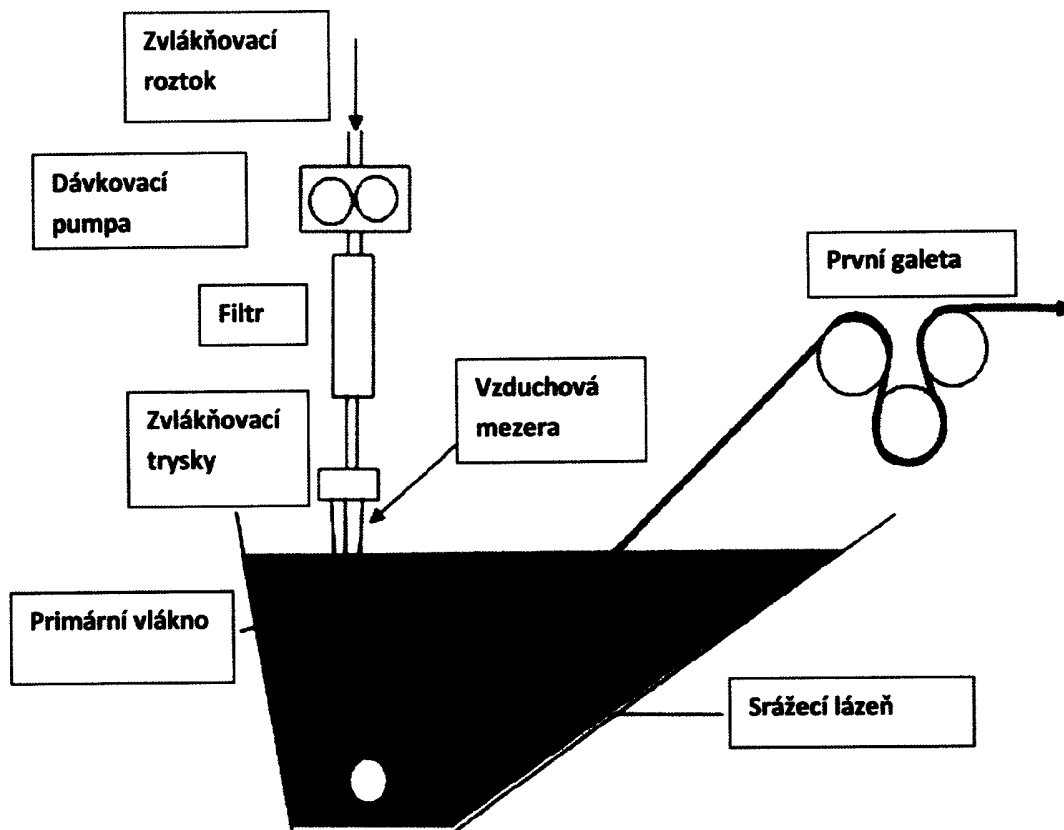
5 výkresů



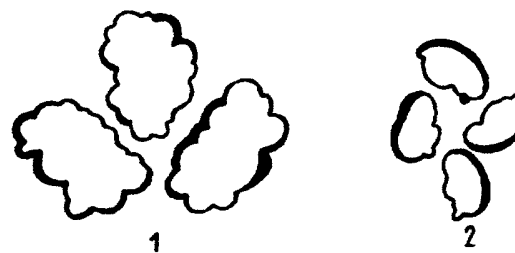
Obr. 1



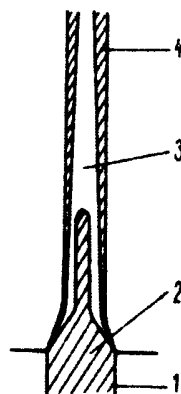
Obr. 2



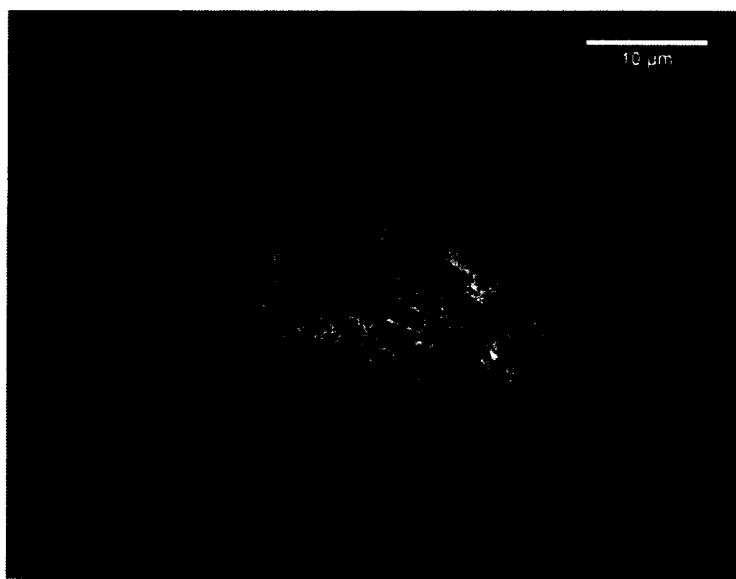
Obr. 3



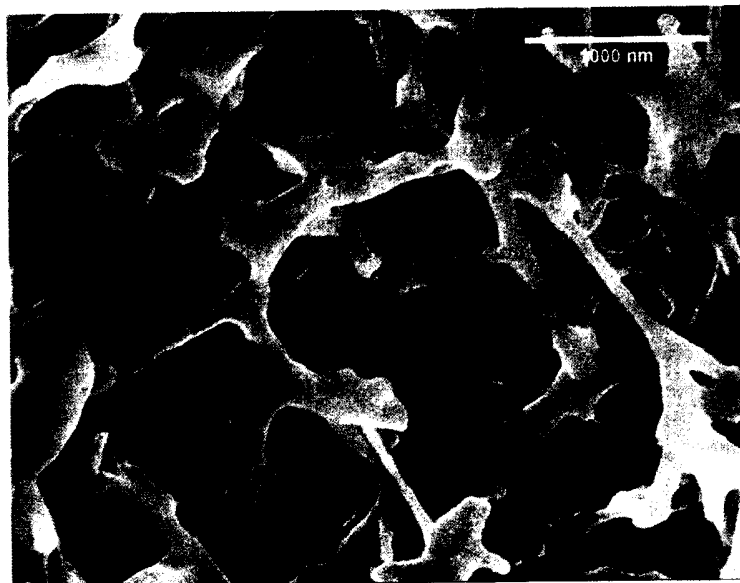
Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6

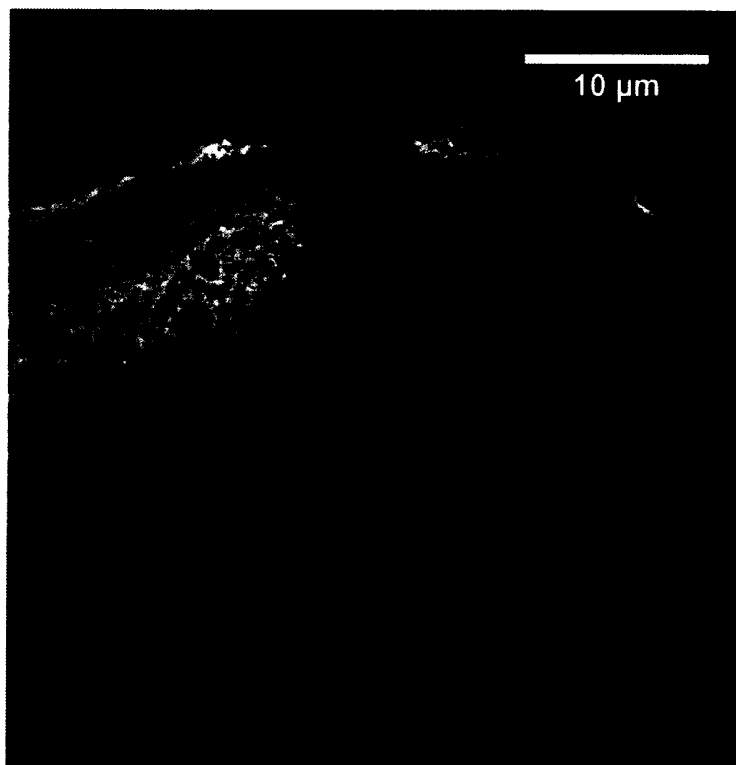


Obr. 7



Obr. 8

CZ 306448 B6



Obr. 9

Konec dokumentu
