

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 564

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

D01D 5/06 (2006.01)
D01F 8/18 (2006.01)
C08B 37/08 (2006.01)
A61K 31/722 (2006.01)
A61L 15/28 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-98**
(22) Přihlášeno: **12.02.2013**
(40) Zveřejněno: **09.07.2014**
(Věstník č. 28/2014)
(47) Uděleno: **28.05.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **09.07.2014**
(Věstník č. 28/2014)

(56) Relevantní dokumenty:
Obvazy, které hojil, Živá laboratoř, ČRo Pardubice, 5.11.2011, dostupný na http://www.rozhlas.cz/pardubice/laborator/_zprava/obvazy-ktcre-hoji-975083; C.K.S. Pillai, Willi Paul, Chandra P. Sharma: Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, Progress in Polymer Science 34 (2009), 641-678; Kyoko Kofuji a kol.: Preparation and evaluation of a novel wound dressing sheet comprised of β -glucan-chitosan complex, Reactive & Functional Polymers 70 (2010), 784-789; R.Jayakumar a kol.: Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications, Biotechnology Advances 29 (2011), 322-337.
CZ 303471 B6; CZ 2007-716 A3.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Pardubice, Pardubice, CZ

(72) Původce:
MSc. Abdel- Mohsen Abdel- Lattif, Ph.D., Fayoum City, EG
prof. Ing. Radim Hrdina, CSc., Pardubice, CZ
doc. Ing. Ladislav Burget, CSc., Pardubice, CZ
MSc. Rasha Abdel-Rahman, Fayoum City, EG
doc. RNDr. Vladimír Velebný, CSc., Žamberk, CZ
Mgr. Dzianis Smirnou, Ph.D., Ústí nad Orlicí, CZ
Ing. Romana Šuláková, Ph.D., Ústí nad Orlicí, CZ
Ing. Marcela Hrdinová, Pardubice, CZ

(74) Zástupce:
Inventia s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na Bělidle 3, 150 00 Praha 5

(54) Název vynálezu:
Způsob přípravy vláken z chitin/chitosan-glukanového komplexu, vlákna a kryt rány

(57) Anotace:
Předkládané řešení přináší vlákna založená na chitin/chitosan-glukanovém komplexu a rovněž popisuje způsob jejich přípravy metodou mokrého a suchomokrého zvlákňování. Způsob spočívá v tom, že chitin/chitosan-glukanový komplex se rozpustí buď ve vodném roztoku hydroxidu sodného a močoviny, nebo ve směsi N,N-dimethylacetamidu a chloridu lithného, a zvlákni se ve směsi alkoholu a kyseliny.

CZ 304564 B6

Způsob přípravy vláken z chitin/chitosan–glukanového komplexu, vlákna a kryt rányOblast techniky

5

Vynález se týká nových vláken z chitin/chitosan–glukanového komplexu a způsobu jejich přípravy metodou mokrého zvlákňování. Vlákna jsou určena pro výrobu krytů ran.

10 Dosavadní stav techniky

Chitin je druhým nejčastějším polysacharidem vyskytujícím se v přírodě. Skládá se z opakujících se β -(1,4)-*N*-acetyl glukosaminových jednotek. Ve vodě je nerozpustný, z organických rozpouštědel je rozpustný v hexafluorisopropanolu, hexafluoracetanu, chlorovaných alkoholech
15 v konjugaci s vodnými roztoky minerálních kyselin a v *N,N*-dimethylacetamidu s obsahem 5 % lithných solí (M. N. V. Ravi Kumar, *Reactive and Functional Polymers* 46 (2000) 1 až 27).

Chitosan je forma chitinu, kde je minimálně 50 % *N*-acetyl–glukosaminových jednotek deacetylováno. Stupeň deacetylce (poměr mezi acetylovanými a deacetylovanými jednotkami) ovlivňuje jeho vlastnosti. Tento kationický polysacharid je rozpustný ve vodě při kyselém pH menším než je jeho pK_a 6,5. Komerčním zdrojem chitinu a chitosanu jsou schránky mořských živočichů (krabi, humři, raci) nebo se získává extrakcí z buněčných stěn některých hub. Oba tyto polysacharidy mají široké využití v průmyslu, například na čištění vody, v kosmetice jako přísada do mýdel a šampónů, nebo v medicíně na hojení ran, umělá kůže etc. Oba tyto polysacharidy mají
25 výrazné sekvestrační účinky (jsou schopné vázat ionty kovů). Chitosan je obnovitelný a biologicky degradovatelný a má antibakteriální účinky (N. Liu et al., *Carbohydrate Polymers* 2004; 64; 60 až 65). Jeho soli s organickými (laktát, acetát, glykolát, jantarát) a minerálními kyselinami (hydrochlorid) jsou rozpustné ve vodě.

Abychom se vyhnuli definičním problémům, vyplývajícím ze stupně deacetylce acetamidové skupiny, zavádíme pojem chitin/chitosan–glukanový komplex. Takže chitin/chitosan–glukanový komplex je směsí chitinu/chitosanu a β -(1,3)-*D*-glukanu propojených glykosidickou vazbou. Hmotnostní poměr chitinu/chitosanu a glukanu je v poměru od 0,01:99,99 do 99,99:0,01. Tento polysacharid může být ve formě farmakologicky přijatelné soli – laktát, glykolát, acetát, jantarát,
35 hydrochlorid.

V posledních letech se výzkum soustředí na přírodní látky schopné nabudit imunitní systém organismu, takzvané imunomodulátory. Mezi takové patří i β -*D*-glukany, které jsou schopné stimulovat imunitní systém. Aktivují nespecifickou vrozenou imunitu a tím rozpoutávají celou aktivizační kaskádu vedoucí ke stimulaci nespecifické i specifické imunitní odpovědi. Mimo jiné vykazují celou řadu farmakologických účinků, jako např. ochrana proti virovým, bakteriálním, plísňovým nebo parazitárním infekcím, protinádorové účinky a inhibice metastáz, jako ochrana před radioaktivitou, zároveň stimulují krvetvorbu atd. (Bohn, J. A., Bemiller J. N. (1 $\rightarrow$ 3)- β -*D*-Glucans as biological response modifiers: a review of structure–functional activity relationships. *Carbohydrate Polymer*, 1995, 28, 3 až 14; Kogan, G. In *Studies in Natural Products Chemistry. Bioactive Natural Products*; vol. 23, Part D, Attabur–Rahman, Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2000, 107 až 152). Glukany jsou spolu s chitosan/chitinem hlavními skeletálními polysacharidy hub (Bartnicki–Garcia S. Cell wall chemistry, morphogenesis and taxonomy of fungi. *Annu Rev Microbiol*, 1968, 22, 87 až 108; Bartnicki, G. S. The biochemical cytology of chitin and chitosan synthesis in fungi. In: *Chitin and chitosan*. London: Elsevier. 1998, 23 až 35; Gooday, G. W. Cell walls. In: *The growing fungus*. Chapman and Hall. 1995, p. 3 až 62; Robson, G. Hyphal cell biology. In: *Molecular fungal biology*. Cambridge: University Press, 1999, 164 až 84).
45
50

V buněčných stěnách se chitin/chitosan vyskytují ve dvou formách, jako volný glukosamin nebo kovalentně vázaný na glukan. Houby syntetizují celou řadu glukanů, např. extracelulární β -(1–3;
55

- 1–6)–D–glukan nebo intracelulární α - a β -glukany, struktury těchto polysacharidů byly důkladně popsány (Carbonero, E. R., Montai, A. V., Mellinger, C. G., Eliasaro, S., Sassaki, G. L., & Gorin, P. A. J. Glucans of lichenized fungi: significance for taxonomy of the genera Parmotrema and Rimelia. *Phytochemistry*, 2005, 66, 929 až 34; Schmid, F., Stone, B. A., McDougall, B. M.,
- 5 Bacic, A., Martin, K. L., Brownlee, R. T. C. Structure of β -glucan, a highly side-chain/branched (1 $\rightarrow$ 3; 1 $\rightarrow$ 6) β -glucan from the micro fungus *Epicoccum nigrum* Ehrenb. *Carbohydrate Research*, 2001, 331, 163 až 71; Hochstenbach, F., Klis, F. M., Ende, H., Donselaar, E., Peters, P. J., Klausner, R. D. Identification of a putative alpha-glucan synthase essential for cell wall construction and morphogenesis in fission yeast. *Proc Natl Acad Sci*. 1998, 95, 9161 až 6; Wessels,
- 10 J. G. H., Mol. P. C., Sietsma, J. H., Vermeulen, C. A. Wall structure, wall growth, and fungal cell morphogenesis. In *Biochemistry of cell walls and Membranes in fungi*. Berlin: Springer-Verlag, 1990, 1–84; Wolski, E. A., Lima C., Augusti, R., Daleo, G. R., Andreu, A. B., Lederkremer, R. M. β -glucan elicitor from the cell wall of a biocontrol bi nucleate *Rhizoctonia* isolate. *Carbohydrate Research*, 2005, 340, 619 až 27). Zároveň se glukany mohou vyskytovat v celé
- 15 řadě konformací, podle stupně a druhu větvení, např. (1–3)– β -glukan modifikovaný v poloze C–6 jednotkou (1–3)– β -d-glukan from fungal cell walls. *Carbohydrate Research* 1975, 43:200–3; Marchessault, H., Deslandes, Y., Fine structure of (1–3)– β -d-glucan: curdlan and paramylon. *Carbohydrate Research*, 1979, 75–231 až 42).
- 20 Mycelia různých hub *Aspergillus niger* (Suntornsuk, W., Pochanavanich, P., & Suntornsuk, L. Fungal chitosan production on food processing by-products. *Process Biochemistry*, 2002, 37, 727 až 729; Zhao, J.-L., & Wang, H. L. The preparation of chitosan from waste mycelia of *Aspergillus niger*. *Industrial Microbiology*, 1999, 29, 33 až 37), *Mucor rouxii* (Synowiecki, J., & Al-Khateeb, N. A. Mycelia of *Mucor rouxii* as a source of chitin and chitosan. *Food Chemistry*,
- 25 1997, 60, 605 až 610), *Absidia coerulea* (Wu, W. T., Huang, T. K., Wang, P. M., & Chen, J. W. Cultivation of *Absidia coerulea* from chitosan production in a modified airlift reactor. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2001, 32, 235 až 240), *Rhizopus oryzae* (Tan, S. C., Tan, T. K., Wang, S. M., & Khor, E. The chitosan yield of Zygomycetes at their optimum harvesting time. *Carbohydrate Polymer*, 1996, 30, 239 až 242) začala být používána jako alternativní
- 30 zdroj k získávání chitosanu. Buněčná stěna Zygomycet jako např. *Mucor*, *Absidia*, *Rhizopus*, *Cunninghamella*, je komponována z chitinu a chitosanu, který lze snadno izolovat (Suntornsuk, W., Pochanavanich, P. & Suntornsuk, L. Fungal chitosan production on food processing by-products. *Process Biochemistry*, 2002, 37, 727 až 729).
- 35 Mycelia Ascomycet, např. *Aspergillus*, *Saccharomyces*, *Penicillium*, *Candida*, jsou mnohem komplexnější a chitin je navázán na glukany. Obsah chitosanu v *Aspergillus niger*, komerčně používaném pro výrobu kyseliny citronové, se pohybuje okolo 20 až 22 %, v suchém myceliu. Médium po fermentaci obsahuje 20 g/L mycelia, pokud obsah chitosanu v myceliu je 20 %, lze
- 40 vyprodukovat až 4 g/l chitosanu. Izolace chitosanu zpracováním mycelia *Aspergillus niger* je vzhledem k použitým objemům produkce kyseliny citronové dostupnou metodou a navíc nabízí metodu využití odpadu. Chitosan/chitin–glukan lze izolovat i z Basidiomycet, jako např. *Schizophyllum commune*, *Ganoderma tsugae* a *Formes fomentaris* (Wessels, J. G. H., Mol, P. C., Sietsma, J. H. Vermeulen, C. A. Wall structure, wall growth, and fungal cell morphogenesis. In *Biochemistry of cell walls and Membranes in fungi*. Berlin: Springer-Verlag, 1990, 1 až 84),
- 45 které se využívají k produkci polysacharidů.
- I když se ukazují výhody využití těchto polysacharidů při odstraňování kovů, tato metoda je komerčně velmi vzácná. Muzarelli et al. (Muzzarelli, R. A. A., Tanfani, F., Scarpini, G. Chelating, film forming and coagulating ability of the chitosan–glucose complex from *Aspergillus niger*
- 50 industrial wastes. *Biotechnol. Bioeng*, 1980, 22, 885 až 896; Muzzarelli, R. A. A., Tanfani, F., & Emanuelli, M., The chelating ability of chitinous materials from *Streptomyces*, *Mucor rouxii*, *Phycomyces blakesleeana*, and *Choanephora cucurbitarum*. *J. Appl. Biochem*. 1981, 3, 322 až 327) při studiu chelatačních schopností chitosan–glukanových komplexů získaných z různých hub (*Aspergillus niger*, *Streptomyces*, *Mucor rouxii*, *Phycomyces blakesleeana*, *Choanephora*

cucurbitarum) zjistili, že chitosan–glukanový komplex je mnohem účinnější v selektivním sběru iontů přechodných kovů z roztoku než chitosan získaný ze schránek koryšů.

- Biopolymery jako chitin, chitosan a glukany v poslední době nachází uplatnění v mnoha farmaceutických aplikacích v oblasti hojení ran, obvazových materiálů, tkáňového inženýrství, medicíny a imunologie (Ikeda, I., Sugano, M., Yoshida, K., Sasaki, E., Iwamoto, Y., Hatano, K. Effects of chitosan hydrolysates on lipid absorption and on serum and liver lipid concentration in rats. *J Agric Food Chemistry*, 1993, 41, 431 až 5; Kubala, L., Ruzickova, J., Nickova, K., Sandula, J., Ciz, M. Lojek, A. The effect of (1–3)– β –d–glucans, carboxymethylglucan and schizophyllan on human leukocytes in vitro. *Carbohydrate Research*, 2003, 338, 2835 až 40; Huang, Y., Onyeri, S., Siewe, M., Moshfeghian, A., Madihally, S. V. In vitro characterization of chitosan–gelatin scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, 2005, 26, 7616 až 27; New, N., Maeda, Y., Stevens, W. F., Furuie, T., Tamura, H. Growth of fibroblast cell NIH/3T3 on chitosan and chitosan–glucan complex scaffolds. *Polymer*, 2007, 56, 21 až 81; Teslenko, A., & Woewodina, I. Process for producing chitosan–glucan complexes, compounds producible therefrom and their use. United States patent. 1996, US 6 333 399; B1; Valentová, Z., Bilerová, H., Suláková, R. & Velebný, V. Preparation for wound healing and prevention of bandage adhesion to the wound, containing chitosan–glucan, 2009, Patent WO/2009/043 319).
- Chitin je součástí komerčně dostupného obvazového materiálu HemCon Patch PRO. Obvaz slouží k zástavě krvácení a je bakteriostatický, díky snadné manipulaci použitelný i v polních podmínkách. Rovněž β –D–glukany snižují výskyt infekcí a hnisavých komplikací u poraněných nebo operovaných pacientů. U některých glukánů byly prokázány účinky na hojení ran (Valentová, Z., Bilerová, H., Suláková, R. & Velebný, V. Preparation for wound healing and prevention of bandage adhesion to the wound, containing, chitosan–glucan, 2009, Patent WO/2009/043 319). Jejich podávání mělo za následek hypertrofii orgánů a tkání retikuloendoteliálního systému a zvýšenou fagocytózu (Jamas, M. J., Eason D. D., Ostriff G. R., Onderlonk A. B., PGG–glucans. A novel class of macrophage–activating immunomodulators, ACS Symp. Ser., 1991, 469, 44 až 51).
- Na bázi glukanu a chitinu je komerčně dostupný přípravek Sacchachitin izolován z *Ganoderma tsugae* a *Gonoderma lucidum*. Sacchachitin může hrát pozitivní roli v proliferaci a diferenciaci keratinocytů, a tím zlepšovat hojení ran na kůži a zároveň snížením MMP (matrix metaloproteináz) v extracelulárním matrixu v okolí rány urychlují proces hojení (Su, Ching–Hua; Liu, Shu–Hui; Yu, Shi–Yau; Hsieh, Yi–Ling; Ho, Hsiu–O; Hu, Chung–Hong; Sheu, Ming–Thau, Development of fungal mycelia as a skin substitute: Characterization of keratinocyte proliferation and matrix metalloproteinase expression during improvement in the wound–healing proces, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Volume 72A(2) Wiley–Feb 1, 2005).
- Materiál pro hojení ran získaný z chitinu, chitosanu a glukanu se nejčastěji aplikuje ve formě lyofilizátu, nebo filmu nebo roztoku.
- Jedním z problémů aplikace chitin/chitosan–glukanu je jeho nerozpustnost při neutrálním pH. Rozpustnost lze zvýšit chemickou modifikací (Šandula, J., Kogan, G., Kacurakova, M., Machova, E., Microbial (1,3)– β –D–glucans, their preparation, physico–chemical characterization and immunomodulatory activity. *Carbohydrate Polymer*, 1999, 38, 247 až 253; Yury, A. S., Alexander, V. P., & Yury, G. Y. Evaluation of various chitin–glucan derivatives from *Aspergillus niger* as transition metal adsorbents. *Bioresource Technology*, 2010, 101, 1769 až 1775; Darina, S., Ines, K., Eva, H., Ladislava, W., & Jana, N. Carboxymethyl chitin–glucan (CM–CG) protects human HepG2 and HeLe cells against oxidative DNA lesions and stimulates DNA repair of lesions induced by alkylating agents. *Toxicology in Vitro*, 2010, 24, 1986 až 1992), nebo depolymerizací pomocí ultrazvuku (Machova, E., Kogan, G., Chorvatovicova, D., & Sandula, J. Ultrasonic depolymerization of the chitin–glucan complex from *Aspergillus niger* and antimutagenic activity of its products. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999, 6111 až 114; Machova, E., Kvapilova, K.,

Kogan, G., & Sandula, J. Effect of ultrasonic treatment on the molecular weight of carboxymethylated chitin–glucan complex from *Aspergillus niger*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999, 5, 169 až 172; Mislovicova, D., Masarova, J., Bendzalova, K., & Machova, E. Sonication of chitin–glucan, preparation of water–soluble fractions and characterization by HPLC. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 7, 763 až 68; Machova, E., Kogan, G., Solte, L., Kvapilova, K., & Sandula, J. Ultrasonic depolymerization of the chitin–glucan isolated from *Aspergillus niger*. *Reactive & Functional Polymers*, 1999, 42, 265 až 271; Chorvatoviov, D., Machov, E., & Sandula, J. Ultrasonication: the way to achieve antimutagenic effect of carboxymethyl–chitin–glucan by oral administration. *Mutation Research*, 1998, 412, 83 až 89).

Obě tyto metody působí změny ve struktuře a mohou zapříčinit ztrátu biologických aktivit, která je výrazně závislá na struktuře (Kubala, L., Ruzickova, J., Nickova, K. Sandula, J., Ciz, M., Lojek, A. The effect of (1–3)– β –D–glucans, carboxymethylglucan and schizophyllan on human leukocytes in vitro. *Carbohydrate Research*, 2003, 338, 2835 až 40).

Léčba kožních defektů a akutních nebo chronických ran je velmi důležitou součástí moderní medicíny. To souvisí i s prodlužujícím se věkem populace, která je léčena stále modernějšími postupy. Hojení ran je velmi komplikovaný proces, který není v současné době velmi intenzivně zkoumán. Přestože jsou známy dílčí kroky hojivého procesu, celý komplex je stále zahalen tajemstvím. V současné době je upřednostňováno vlhké hojení, založené na dodávce vlhkosti z obvazu a využívající řízený odtok tkáňové tekutiny. Moderní je i využití podtlaku pomocí vakuové pumpy. Během posledních 10 let byl například připraven systém založený na využití biologických a fyzikálních vlastností kyseliny hyaluronové (Burgert, L. a kol., Hyaluronová vlákna, způsob jejich přípravy a použití, CZ 302 994 B6 20120208, 2012).

Zlepšení krytů ran může přinést využití zvláknění bio–polymerů. To zajistí velký povrch působící na kontaktní plochu rány, lepší kontakt buněk podílejících se na hojení s aktivními látkami navázanými na vlákna, strukturu obvazu zlepšující vlastnosti extracelulární matrix hojící se tkáň, a zajištění správné cirkulace tkáňové tekutiny.

Určitou nevýhodou řady biopolymerů je jejich natavitelnost (jejich teplota tání leží nad teplotou rozkladu). Pro zvláknění není možné použít progresivní technologie výroby vlákna, jakými jsou: spunbond (bezprostřední nános vlákna tvořícího se tryskou z taveniny na nekonečný pás, kde se vytváří vrstva rovinná – základ netkané textilie), meltblown (tavenina polymeru vycházející z trysky je strhávána proudem horkého vzduchu, který napomáhá ke tvorbě charakteristického typu vlákna jako základu netkané textilie).

Protože se polysacharidy netaví, tak se pro přípravu vláken používá tzv. mokrá způsob zvláknění, kdy roztok polysacharidu ve vhodném rozpouštědle je protlačován různým typem trysky (kruhová nebo šterbinová tryska, nebo tryska různého průřezu – hvězdčovitý, sférický trojúhelník apod.) bezprostředně do nerozpouštědla (srážecí lázně), kde dochází k formování vlákna nebo fólie. Popis mokrého způsobu zvláknění najdeme např. v T. P. Nevell, S. H. Zeronian: *Cellulose Chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons 1985, str. 455 až 479. Nebo: J. E. McIntyre: *The Chemistry of Fibres*. Edward Arnold, London 1971, str. 15.

Mokrá způsob zvláknění lze modifikovat na tzv. sucho–mokrá způsob zvláknění. Používá se např. při zvláknění některých typů aromatických polyamidů nebo vláken z regenerované celulózy typu Tencell, Lyocell apod. Princip sucho–mokrého způsobu zvláknění spočívá v tom, že paprsek roztoku polymeru vycházející z trysky před svým vstupem do srážecí lázně prochází vzduchovou mezerou, dlouhou od několika milimetrů po několik centimetrů (tuto techniku popisují např. dokumenty WO 2000/063 470, DE 103 31 342, JP 2008 208 480). Technika sucho–mokrého zvláknění byla originálně použita k zvláknění hyaluronanu v dokumentu (Burgert, L. a kol., Hyaluronová vlákna, způsob jejich přípravy a použití, CZ 302 994 B6 20120208, 2012).

Co se týče vláken jako takových, rozeznáváme konvenční vlákna, mikrovlákna a nanovlákna. Definice mikrovláken je taková, že se jedná o vlákna s jemností pod 1 dtex, nebo-li 1000 m vlákna má hmotnost pod 0,1 g. Nanovlákna jsou charakterizována jejich průměrem v jednotkách až stovkách nanometrů, vzhledem k jejich charakteru se u nich jemnost v decitexech nestanovuje. Z klasických vláken a mikrovláken se dají připravit tkané textilie, netkané textilie se dají připravit ze všech typů vláken.

Mikrovlákna až nanovlákna z roztoku polymeru lze, obecně pojato, připravit různými technikami. Asi nejdokonalejší z nich je tzv. elektrospinning, nebo-li spřádání v silném elektrostatickém poli (5 až 50 kV), kde roztok polymeru (u syntetických polymerů tavenina) je vsťikován jemnou tryskou (jehlou) do elektrostatického pole, kde tryska a kolektor jsou napojeny na zdroj napětí. Kapénka polymeru vytékajícího z trysky je tímto polem dloužena, což při současném odpařování rozpouštěla vede ke vzniku nano až mikrovlákna. Dá se konstatovat, že počet publikací zabývajících se elektrospinningem roste v čase exponenciálně (D. Li, Y. Xia. *Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?*. Advanced Materials. 2004, 16, 1151 až 1170).

K mikrovláknům obecně bio-polymerů se lze dostat rovněž silným mechanickým působením na „surový“ výchozí přírodní materiál. Například tzv. mikro fibrilizovanou celulózu (MFC, microfibrillated cellulose) lze připravit mikrofluidizační technikou z dřevní hmoty (příprava MFC je například popsána v publikaci J. Y. Zhu a kol., Green Chem., 2011, 13, 1339).

Další metoda, jak získat mikrovlákna bio-polymerů (alginát sodný, škrob, keratin) je popsána v publikacích polských autorů (Dariusz Wawro a kol., Microfibrils from Natural Polymers', Fibres & Textiles in Eastern Europe, v. 10, No. 3/2002 (38), pp. 23 až 26, 2002), kde princip je použití nestacionární koagulační lázně. Princip je ten, že proud roztoku polymeru vycházející z trysky je unášen nejlépe kolmým proudem koagulační lázně. Tím dojde k fibrilaci a tvorbě mikrovláken. Základní nevýhodou je ovšem fakt, že připravená mikrovlákna jsou velmi krátká, v uvedeném dokumentu je jejich max. délka 800 µm, takže se jedná o těžko zpracovatelnou drť. Stejný autor pak stejnou metodou popsal přípravu mikrovláken chitosanu (Dariusz Wawro a kol., Fibres & Textiles in Eastern Europe (2006). 14(3), 97 až 101).

Použití nestacionární koagulační lázně je popsáno v patentu USA Patent US 5 686 973, 1999, „Process and apparatus for producing fibrets from cellulose derivatives“. Pro připravená mikrovlákna ale opět platí, že jsou velmi krátká.

Postup přípravy staplových mikrovláken různých polysacharidů je rovněž popsán v dokumentu (Burgert, L. a kol., Způsob přípravy mikrovláken, způsob výroby krytů ran, kryty ran a zařízení, PV 2012–306, květen 2012).

V současnosti na trhu neexistují textilní vlákna hedvábnicového typu („nekonečné vlákno“) na bázi chitin/chitosan–glukanového komplexu a kryty ran z nich připravené klasickými textilními technikami. Tento nedostatek odstraňuje předkládaný vynález, který rovněž ukazuje postup přípravy zvláknovacího roztoku (nebo-li rozpuštění chitin/chitosan–glukanového komplexu) jako nejpodstatnějšího kroku přípravy vláken.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je vlákno sestávající z chitin/chitosan–glukanového komplexu, připravitelné způsobem podle předkládaného vynálezu, které má vlastnosti textilního vlákna, to znamená, že se z tohoto vlákna dají vyrábět tkané i netkané textilie, vata, papírovina, a textilie lze vyrábět např. tkaním, pletením či paličkováním. Vlákno se skládá z chitin/chitosan–glukanového komplexu, popřípadě s obsahem kovových solí a/nebo močoviny a/nebo rozpouštědel z výrobního procesu, kde molekulová hmotnost makromolekul je v rozmezí 70 kDa až 1 MDa (stanovena viskozimetrickou metodou).

S výhodou je průměr vlákna (monofilu, primárního vlákna) 4 μm až 1 mm, délková hmotnost 0,1 až 30 g/1000 m (0,1 až 30 tex), pevnost v tahu 0,5 až 2 cN.dtex⁻¹. Předmětem vynálezu je rovněž kabílek hedvábí, který obsahuje 2 až 50 primárních vláken.

- 5 Předměttem vynálezu je dále způsob přípravy vláken z chitin/chitosan–glukanového komplexu, jehož podstata spočívá v tom, že se připraví zvláknovací roztok obsahující chitin/chitosan–glukanový komplex, kde koncentrace chitin/chitosan–glukanového komplexu je 0,01 až 8 % hmotn., s výhodou 4 až 5 % hmotn., který se následně zvlákni v koagulační lázni, následně se vlákno zavede do zrací lázně, poté se vlákno promyje a usuší. Koagulační lázeň s výhodou obsahuje 1 až 100 % hmotn. kyseliny, 1 až 99 % hmotn. alkoholu a do 10 % hmotn. vody.

Chitin/chitosan–glukanový komplex může pocházet z různých zdrojů, které jsou známy ve stavu techniky, a s výhodou z mycelia *Aspergillus sp.*, *Streptomyces sp.*, *Saccharomyces sp.*, *Penicillium*, sp. *Candida sp.*, *Choanephora cucurbitarum*, *Penicillium sp.* nebo *Schizophyllum commune*.

- 15 V jednom provedení vynálezu se zvláknovací roztok připraví s výhodou tak, že se nejprve připraví vodný roztok báze (s výhodou vybrané ze skupiny zahrnující LiOH, NaOH, KOH) a močoviny, kde koncentrace báze je 2 až 10 % hmotn. (vztaheno na celkovou hmotnost vodného roztoku) a koncentrace močoviny je 2 až 10 % hmotn. Tento roztok se ochladí na teplotu –5 až –15 °C. Do takto ochlazeného roztoku se vnese chitin/chitosan–glukanový komplex a směs se 20 míchá za postupného ohřevu, s výhodou samovolného, na teplotu 10 až 40 °C, s výhodou po dobu 10 až 240 minut, za vzniku čirého homogenního roztoku vhodného pro zvláknování. Tento roztok lze připravovat jednak pod vzdušnou atmosférou a dále s výhodou pod inertní atmosférou, např. pod dusíkem, nebo argonem.

- 25 Zvláknovací roztok se přes trysku s alespoň jedním otvorem o průměru 0,05 až 1 mm protlačí do koagulační lázně.

- 30 V tomto provedení vynálezu má koagulační lázeň s výhodou složení 1 až 99 % hmotn. kyseliny, 1 až 99 % hmotn. alkoholu a do 10 % hmotn. vody.

- 35 Po zvláknění se vlákno ponechá v této lázni (koagulační) po dobu jednotek sekund (čili se kontinuálně z lázně odebírá) až 8 hodin, a posléze se přenesení do zrací lázně, která v tomto provedení vynálezu obsahuje pouze čistý alkohol, či směs alkoholů. Teplota zrací lázně je 5 až 40 °C. Vlákno se ponechá v této zrací lázni po dobu 10 minut až 24 hodin.

- 40 V druhém provedení vynálezu se nejprve připraví roztok LiCl v *N,N*-dimethylacetamidu (DMAc), kde koncentrace LiCl je 2 až 10 % hmotn. Tento roztok se zahřeje na teplotu 40 až 80 °C a míchá po dobu 10 až 120 minut. Do takto připraveného roztoku se vnese chitin/chitosan–glukanový komplex a směs se míchá za postupného chlazení, s výhodou samovolného, na teplotu 10 až 40 °C, s výhodou po dobu 10 až 240 minut, za vzniku čirého homogenního roztoku vhodného pro zvláknování. Tento roztok lze připravovat jednak pod vzdušnou atmosférou a dále s výhodou pod inertní atmosférou, např. pod dusíkem, nebo argonem.

- 45 Zvláknovací roztok se přes trysku s alespoň jedním otvorem o průměru 0,05 až 1 mm protlačí do koagulační lázně.

V tomto provedení vynálezu:

- 50 a/ obsahuje koagulační lázeň alkohol, ve kterém může být rozpuštěn plastifikátor, a to v množství 0,5 až 4 % hmotn.;

b/ má koagulační lázeň s výhodou složení 1 až 99 % hmotn. kyseliny, 1 až 99 % hmotn. alkoholu a do 10 % hmotn. vody.

Po zvláknění se vlákno ponechá v této koagulační lázni po dobu jednotek sekund (čili se kontinuálně z lázně odebírá) až 8 hodin, a posléze se přenese do zrací lázně. Teplota zrací lázně je 5 až 40 °C. Vlákno se ponechá v této zrací lázni po dobu 10 minut až 24 hodin.

- 5 Zrací lázeň v tomto provedení vynálezu obsahuje vodu, nebo vodný roztok báze (vybrané ze skupiny zahrnující LiOH, NaOH, KOH), kde koncentrace báze je 0,5 až 10 % hmotn. Nebo zrací lázeň obsahuje směs vody a alkoholu, kde koncentrace alkoholu je 10 až 90 % hmotn. V dalším výhodném provedení vynálezu může zrací lázeň obsahovat plastifikátor, a to v koncentraci 0,5 až 10 % hmotn.

10 Význakem vynálezu je, že výchozí chitin/chitosan–glukanový komplex má molekulovou hmotnost v rozmezí 70 kDa až 1 MDa (stanovena viskozimetrickou metodou, tato metoda je dobře popsána např. v publikaci: Vollmert Bruno: Základy makromolekulární chemie, ACADEMIA, Praha 1970, str. 546 až 589).

15 Chitin/chitosan–glukanový komplex se, podobně jako jiné polysacharidy, netaví, ale lze s úspěchem použít mokrého a sucho–mokrého způsobu zvláknění, kdy roztok chitin/chitosan–glukanového komplexu ve vhodném rozpouštědle je protlačován různým typem trysky (kruhová nebo šterbinová tryska, nebo tryska různého průřezu – hvězdovitý, sférický trojúhelník apod.) bezprostředně do nerozpouštědla (koagulační lázně), kde dochází k formování vlákna.

20 Připravený roztok chitin/chitosan–glukanového komplexu se zvlákní s výhodou tryskou s alespoň jedním otvorem o průměru 0,05 až 1,0 mm, a to buď jako monofil, nebo tryskou s více otvory, do koagulační lázně. Při zvláknění tryskou s více otvory (to znamená tryskou se sadou otvorů, z nichž každý má průměr 0,05 až 1,0 mm) se získá kábelček hedvábí, který obsahuje 2 až 50 primárních vláken.

30 Zvlášť dobře se osvědčuje tzv. „gravitační“ způsob zvláknění, kdy koagulační tryska je umístěna vertikálně a tvořící se vlákno je gravitační silou formováno a prodlouženo gravitační silou bez napětí ve zvláknovací lázni po dráze 1 až 5 m. Tvořící se vlákno se může volně ukládat na dně koagulační šachty, nebo může být navíjeno na vhodnou cívku.

Zvláknovat je možné i způsobem suchomokrým, kde vzdušná pasáž před vstupem proudu zvlákněvaného roztoku do koagulační lázně je 1 až 200 mm.

35 Jako kyselinu lze použít organickou nebo anorganickou kyselinu nebo jejich směsi. Organická kyselina je s výhodou vybrána ze skupiny zahrnující kyselinu mravenčí, octovou, propionovou a jejich směsi. Anorganickou kyselinou je s výhodou kyselina fosforečná.

40 Alkohol je s výhodou vybrán ze skupiny zahrnující methanol, ethanol, propan–1–ol a propan–2–ol, a jejich směsi.

45 Co se týče plastifikátorů, jedná se o materiály, které se mechanicky zabudovávají do polymerů (nechemická inkluze), aby se zvýšila především jejich pružnost. V tomto provedení vynálezu se jedná o polyethylenglykoly, glycerol, dimethylcitrát, dimethylmaleát a dimethyljantarát.

Po usušení ve finálním vlákně zůstane určitý obsah rozpouštědel použitých v koagulační a sušící lázni (čili kyselina a alkohol). Pomocí NMR spektrometrie lze tento obsah zbytkových rozpouštědel definovat v rozmezí od 0,2 do 5 % hmotn.

50 Ve finálních vláknech zůstane rovněž určitý obsah látek použitých v procesu. Obsah močoviny lze definovat v rozmezí 1 až 3 mg/1 kg vláken (stanoveno elementární analýzou) a obsah lithia lze definovat v rozmezí 4 až 6 mg Li/1 kg vláken (stanoveno plameno–ionizační metodou).

Dalším předmětem tohoto vynálezu je použití vlákna podle předloženého vynálezu pro přípravu tkaných a netkaných textilií, které jsou určeny jako kryty ran. Předmětem vynálezu jsou i kryty ran obsahující vlákna podle předkládaného vynálezu.

5

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 Vlákn z chitin/chitosan–glukanového komplexu připraveného v příkladu 1.

10 Obr. 2 Závislost zdánlivé viskozity na rychlosti otáček CChHC^{AN} pro různé koncentrace při 25 °C.

Obr. 3. (a) ¹³C–NMR spektrum močoviny; (b) ¹³C–NMR spektrum CChGC^{AN}.

15 Obr. 4. Dvourozměrné NMR CChGC^{AN}. (a): TOSCY CChGC^{AN} ve směsi močovina/NaOH/D₂O; (b) ¹H–¹³C hetero–nukleární korelace

Obr. 5. Vlákn z chitin/chitosan–glukanového komplexu připraveného v příkladu 2.

20 Obr. 6. Vlákn z chitin/chitosan–glukanového komplexu připraveného v příkladu 3.

Obr. 7. RTG difrakce CChGC^{AN} vláken; a ... výchozí CChGC^{AN}; b...vlákn připravené v příkladu 1; c...vlákn připravené v příkladu 3.

25 Obr. 8. FTIR spektra výchozího CChGC^{AN}.

Obr. 9. FTIR spektra; (a): výchozí CChGC^{AN}; (b): vlákn z CChGC^{AN} připravené v příkladu 3.

Obr. 10. Vlákn z chitin/chitosan–glukanového komplexu připraveného v příkladu 4.

30

Obr. 11. ¹H–NMR spektrum CChGC^{AN}.

Obr. 12. Vlákn z chitin/chitosan–glukanového komplexu připraveného v příkladu 6.

35 Obr. 13. Vlákn z chitin/chitosan–glukanového komplexu připraveného v příkladu 7

Obr. 14. Vlákn z chitin/chitosan–glukanového komplexu připraveného v příkladu 8.

Obr. 15. Vlákn z chitin/chitosan–glukanového komplexu připraveného v příkladu 9.

40

Obr. 16. 2D SWAXS vláken; a... koagulační roztok NaOH/močovina/voda (příklad 3); b... koagulační roztok DMAc/LiCl (příklad 9).

45

Příklady provedení vynálezu

Snímky vláken byly provedeny na mikroskopu Tescan VEGA II LSU (Tescan, Brno). Tento mikroskop využívá wolframovou katodu a maximální rozlišení jsou 3 nm. Parametry měření byly následující: urychlovací napětí primárního elektronového svazku: 5kV, pracovní vzdálenost (working distance – WD): 4 až 5 mm, tlak v komoře: vysoké vakuum, režim zobrazení: sekundární elektrony.

50

Vlákna byla nalepena na uhlíkový lepicí terčík a pak naprášena zlatem. Vrstva zlata na vzorku: cca 15 nm, naprašující stroj: SC7620 Mini Sputter Coater (Quorum Technologies, UK).

55

Infračervená spektra byla měřena na přístroji FTIR–8400S od firmy SHIMADZU. Vzorky byly měřeny ve formě KBr tablet.

Pevnost v tahu vláken byla měřena na dynamometru Instron 5500R (firmy Instron).

5

Pevnost vláken ve smyčce byla měřena na dynamometru Instron 5500R (firmy Instron).

Měření rozptylu RTG paprsků ve dvou rozměrech (2D SWAXS):

- 10 Měření rozptylu byla uskutečněna s použitím kamery Molmet (Molecular Metrology, nyní Rigaku). Zdrojem záření je rentgenka s mikroohnskem (Bede microsource), v režimu 45 kV a 0,66 mA (30 W). Paprsek je zaostřen a zároveň monochromatizován pomocí dvou na sebe kolmých multivrstvých asférických zrcadel (Osmic Confocal Max–Flux) a následně vymezen třemi clonami. Rozptýlené záření v oblasti malých úhlů (SAXS) je měřeno dvojrozměrným pozičně citlivým detektorem. Jedná se o multidrátový detektor Gabrielova typu s trvalou plynovou náplní.
- 15 Kruhová aktivní oblast má průměr 20 cm. V oblasti vyšších úhlů (WAXS) se používá zobrazovací fólie (imaging plate Fuji Film). Ke kalibraci v oblasti SAXS se provádí pomocí Ag behenátu (Silver Behenate) a v oblasti WAXS křemíkového prášku. Braggovy vzdálenosti byly počítány pomocí rovnice $d = 2\pi/q$. Zde $q = 4\pi/\lambda \sin(\varphi)$ je velikost rozptylového vektoru. V definici je 2φ
- 20 úhel rozptylu a $\lambda = 0.154$ nm použitá vlnová délka. Měření byla optimalizovaná na dosažení uspokojivé statisticky čítání a z ní vyplývající chyby a kvality měření a trvala podle vlastností konkrétních vzorků obvykle v rozmezí 4 až 10 hodin.

- 25 Zdánlivá viskozita byla měřena na reometru ARG2 od firmy TA Instruments. Měřicí systém, který byl použit byl kužel (40 mm/1°)–deska. Údaje u kužele: první–průměr, druhý–úhel zkosení.

- Difúzní NMR spektra, nebo-li kapalná NMR vzorky byly analyzovány pomocí přístroje Bruker AvanceTM III 500 MHz operujícím při protonové frekvenci 500,25 MHz a vybaveným 5 mm Bruker BBFO širokopásmovou sondou. Analýza a zpracování spekter bylo provedeno v programu Tpsin 2.1 (Bruker Biospin). Všechny spektra byla získána bez rotace při teplotě 25 °C.
- 30 Difúzní NMR spektra (Diffusion ordered spectroscopy – DOSY) byly měřena pomocí pulsní sekvence STEBPGP se stimulovaným echem a bipolárními gradienty. 32 skenů bylo kumulováno za použití formovaného sínového pulzu o délce 2,5 ms (t.j. 5 ms pro bipolární pulsní pár) v rozsahu od 0,674 do 32,030 Gcm⁻¹ ve 24 inkrementech s difúzním časem 1000 až 1600 ms a
- 35 16 K časovou doménou datových bodů. Zpracování bylo provedeno násobením dat faktorem rozšíření čáry 1 Hz, potlačením zdánlivých píků faktorem 4 a nastavením maximálního interakčního čísla na 100, faktoru citlivosti šumu na 2, a počtu komponent na 1.

- 40 Stanovení lithia bylo provedeno pomocí sekvenčního optického emisního spektrometru s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (Integra XL2, GBC Austrálie) s použitím keramického V–groově zamlžovače a cyklonické mlžné komory (obojí Glass Expansion, Austrálie). Standardní kalibrační roztoky lithia o koncentraci 10; 5; 1; 0,5 a 0,1 mg/l byly připraveny ředěním ze standardního roztoku 1 +/- 0,002 g/l, SCP Science, Kanada). Detekční limit, vyjádřený pro měřený slepý pokus jako koncentrace odpovídající trojnásobku směrodatné odchylky šumu v místě odečtu
- 45 korekce spektrálního pozadí, byl 0,05 mg/l.

Pracovní podmínky ICP OES analýzy

parametr	hodnota	parametr	hodnota
příkon	1100 W	rychlost pumpy	1,5 ml.min ⁻¹
výška pozorování	6,5 mm	napětí na fotonásobiči	600 V
pracovní plyn	Argon 99,999 %	spektrální linie	670,784 nm
plazmový plyn	0,6 l.min ⁻¹	korekce pozadí	pevná
vnější plyn	11 l.min ⁻¹	opakovaná měření	5
nosný plyn	0,65 l.min ⁻¹		

5 Elementární analýza byla provedena na přístroji FISON Instruments, EA 1108 CHN.

Příklad 1. Příprava chitin/chitosan–glukanového vlákna (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}) za použití NaOH/močovina/H₂O

10

Chitin/chitosan–glukanový komplex (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}, CPN spol. s.r.o., Dolní Dobrouč, ČR) s obsahem sušiny 93,64 %, popela 0,82 % a glukosaminu (GLA) 13,26 % byl v požadovaném množství dispergován ve směsi NaOH/močovina/H₂O (poměr hmotnostních dílů 6/4/90), která byla před vnesením CChGC^{AN} ochlazená na –12 °C. Potom byla disperze intenzivně míchána 30 min při samovolném ohřevu až na laboratorní teplotu (22 °C) za vzniku transparentního roztoku s obsahem CChGC^{AN} 4 % hmotn. Zvláknění bylo provedeno na laboratorním koagulačním zařízení vyvinutém ve firmě CPN spol. s.r.o., Dolní Dobrouč, ČR, kde průměr trysky byl 0,4 mm. Roztok CChGC^{AN} byl protlačen přes trysku do koagulační lázně obsahující směs kyseliny octové (98%) a methanolu (p.a.) v objemovém poměru 10/90. Vzniklá vlákna byla z lázně vyjmuta a vložena na 15 hodin do zrací lázně obsahující pouze methanol (p.a.) při teplotě 20 °C. Vzniklé homogenní vlákno bylo posléze vyjmuto a usušeno při laboratorní teplotě (22 °C) volně na vzduchu. Byl získán monofil (jednotlivé elementární vlákno, obr. 1), jehož pevnost byla 0.596 cN.dtex⁻¹.

15

20

25 Pomocí acidobazické titrace a IČ spektroskopie bylo zjištěno, že výchozí CChGC^{AN} má stupeň deacetylce 75 %.

30

35

40

Reologické chování chitin/chitosan–glukanového komplexu (*Aspergillus niger*) ve vodném roztoku močoviny (6 % hmotn.) a hydroxidu sodného (4 % hmotn.), kde koncentrace CChGC^{AN} byla v rozmezí 0,5 % hmotn. až 2 % hmotn., je ukázáno na obrázku 2. Z výsledku měření je zřejmé, že roztoky s nízkou koncentrací CChGC^{AN} (0,1 až 1,0 % hmotn.) se chovají jako Newtonské kapaliny. Kritická rychlost otáček (γ_c), která odpovídá přechodu z Newtonského chování na viskoelastické, jde k nižším hodnotám se zvyšující se koncentrací CChGC^{AN}. Toto chování je podobné roztokům polysacharidů, např. roztoku galaktomananu (Kapoor, V. P., Taravel, F. R., Joseleau, J. P., Milas, M., Chanzy, H., & Rinaudo, M. Cassia spectabilis DC seed galactomannan: Structural, crystallographical and rheological studies. Carbohydrate Research, 1998, 306, 231 až 241). Zdánlivá viskozita při nulových otáčkách (η_0) se zvyšuje s rostoucí koncentrací CChGC^{AN}, opět velmi podobně, jako je tomu u roztoků polysacharidů (Castelain, C., Doublier, J. L., & Lefebvre, J. A study of the viscosity of cellulose derivatives in aqueous solution. Carbohydrate Polymers, 1987, 7, 1 až 16; Milas, M., Rinaudo, M., & Tinland, B. The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions, Polymer Bulletin, 1985, 14, 157 až 164). Pro koncentraci 2 % CChGC^{AN} je hodnota kritické rychlosti otáček 1 s⁻¹, což ukazuje na určitou rigiditu řetězců tohoto komplexu ve vodném roztoku močoviny a hydroxidu sodného.

Obrázek 3, 4 a tabulka 1 ukazuje ^{13}C -NMR spektrum CChGC^{AN} rozpuštěného v deuterované vodě za přítomnosti močoviny a hydroxidu sodného a pro porovnání rovněž ^{13}C -NMR spektrum močoviny.

5

Tabulka 1. Chemické posuny CChGC^{AN}

C-H pozice	^{13}C rezonance (ppm)
1	104,7
2	69,06
3	86,74
4	76,97
5	73,46
6	61,55

10

Ve spektru močoviny jsou vidět dva signály (162,5 a 169,2 ppm), které odpovídají skupině C=O. Co se týče spektra CChGC^{AN}, zde jsou vidět signály anomerních uhlíků C-1, C-3 a C-6 (104,5; 74,40 a 61,690 ppm) glukonové jednotky. Signály C=O skupiny v CChGC^{AN} se samozřejmě překrývají se signály močoviny. O vysokém stupni deacetylace svědčí fakt, že nejsou vidět signály methylové skupiny (resp. acetamidové skupiny).

15

Příklad 2. Příprava chitin/chitosan–glukanového vlákna (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}) za použití NaOH/močovina/H₂O

20

Chitin/chitosan–glukanový komplex (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}) s obsahem sušiny 93,64 %, popela 0,82 % a glukosaminu 13,26 % byl v požadovaném množství dispergován ve směsi NaOH/močovina/H₂O (poměr hmotnostních dílů 6/4/90), která byla před vnesením CChGC^{AN} ochlazená na -12 °C. Potom byla disperze intenzivně míchána 30 min při samovolném ohřevu až na laboratorní teplotu (22 °C) za vzniku transparentního roztoku s obsahem CChGC^{AN} 5 % hmotn. Zvláknění bylo provedeno na laboratorním koagulačním zařízení vyvinutém ve firmě CPN spol. s r.o., Dolní Dobrouč, ČR, kde průměr trysky byl 0,4 mm. Roztok CChGC^{AN} byl protlačen přes trysku do koagulační lázně obsahující směs kyseliny octové (98%) a methanolu (p.a.) v objemovém poměru 30/70. Vzniklá vlákna byla z lázně vyjmuta a vložena na 15 hodin do zrcí lázně obsahující pouze methanol (p.a.) při teplotě 20 °C. Vzniklé homogenní vlákno bylo posléze vyjmuto a usušeno při laboratorní teplotě (22 °C) volně na vzduchu. Byl získán monofil (jednotlivé elementární vlákno, obr. 5), jehož pevnost byla 1,00 cN.dtex⁻¹.

25

30

Příklad 3. Příprava chitin/chitosan–glukanového vlákna (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}) za použití NaOH/močovina/H₂O

35

Chitin/chitosan–glukanový komplex (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}) s obsahem sušiny 93,64 %, popela 0,82 % a glukosaminu 13,26 % byl v požadovaném množství dispergován ve směsi NaOH/močovina/H₂O (poměr hmotnostních dílů 6/4/90), která byla před vnesením CChGC^{AN} ochlazená na -12 °C. Potom byla disperze intenzivně míchána 30 min při samovolném ohřevu až na laboratorní teplotu (22 °C) za vzniku transparentního roztoku s obsahem CChGC^{AN} 5 % hmotn. Zvláknění bylo provedeno na laboratorním koagulačním zařízení vyvinutém ve firmě

40

CPN spol. s.r.o., Dolní Dobrouč, ČR, kde průměr trysky byl 0,4 mm. Roztok CChGC^{AN} byl protlačen přes trysku do koagulační lázně obsahující směs kyseliny octové (98%) a methanolu (p.a.) v objemovém poměru 50/50. Vzniklá vlákna byla z lázně vyjmuta a vložena na 15 hodin do zrací lázně obsahující pouze methanol (p.a.) při teplotě 20 °C. Vzniklé homogenní vlákno bylo posléze vyjmuto a usušeno při laboratorní teplotě (22 °C) volně na vzduchu. Byl získán monofil (jednotlivé elementární vlákno, obr. 6), jehož pevnost byla 1.531 cN.dtex⁻¹.

Obrázek 7 ukazuje RTG difrakci CChGC^{AN} vláken připravených v různých koagulačních lázních v porovnání s výchozím CChGC^{AN}.

Difrakce paprsků X výchozího chitin/chitosan–glukanového komplexu (CChGC^{AN}) vede ke vzniku dvou širokých píků při 9,6, 18,6 a 26,5° ve 2θ rozsahu 5 až 55°. Naopak jeden široký pík (26,5°) u vláken připravených z CChGC^{AN} ukazuje na fakt, že po rozpuštění komplexu v systému močovina/NaOH/voda (za působení nízkých teplot a míchání) došlo ke snížení krystalinity, neboli, že se ve vláknu plně neobnovily vnitřní a vnější vodíkové vazby.

FT–IR spektra výchozího CChGC^{AN} jsou ukázána na obrázku 8. Získaná data potvrzují existenci β–vazby s charakteristickými pásy 890 a 1375 cm⁻¹ (Šandula, J, G. Kogan, M., Kačuráková, & Machová, E.; Microbial (1,3)–β–D–glucans, their preparation, physico–chemical characterization and immunomodulatory activity, Carbohydrate Polymer, 1999; 38; 247 až 253; Wang, J & Zhang, L. Structure and chain conformation of five water–soluble derivatives of β–D–glucan isolated from Ganoderma lucidum, Carbohydrate Research, 2009, 344, 105 až 112). Naopak charakteristické vibrace α–(1–3)–glukanu 929, 846 a 821 cm⁻¹ nebyly nalezeny. Pás při 1650 cm⁻¹ je charakteristická vibrace C=O (amid I) acetylové skupiny v chitinové jednotce. Zvýšení obsahu GLA způsobuje novou vibraci při 1550 cm⁻¹, která je charakteristická pro N–H deformaci (amid II) aminové skupiny. Pás při 2924 cm⁻¹ je vibrace C–H acetylové skupiny (Tabulka 2). Signály byly přiřazeny podle údajů uvedených v literatuře (WANG, T. L., Hanxiang, Wang, M., TAN, T. Integrative Extraction of Ergosterol (1–3) α–D–Glucan and Chitosan from Penicillium chrysogenum Mycelia. Chin. J. Chem. Eng. 2007, 15, 725 až 729; Šandula, J, G. Kogan, M., Kačuráková, & Machová, E.; Microbial (1,3)–β–D–glucans, their preparation, physico–chemical characterization and immunomodulatory activity, Carbohydrate Polymers, 1999; 38; 247 až 253).

Tabulka 2. Charakteristické FTIR absorpční pásy CChGC^{AN}

Vlnová délka	Přiřazení
3450	ν(N-H), ν(O-H)
2940	ν _{as} (CH ₂),
1654	ν(C=O) Amide I
1560	δ(N-H) Amid II, ν(C-H)
1416	ω(CH ₂) glukan
1375	ω(CH ₂) chitosan
1325	δ(C-N) Amid III
1083	ν(C-C) a δ(O-H)
1070	ν(C-O)
890	δ(C-H)

FTIR spektra výchozího chitin/chitosan–glukanového komplexu (CChGC^{AN}) a vlákna z něj připraveného v tomto příkladu jsou ukázána na obrázku 9. Široký pás při 3456 cm⁻¹ vzniká díky O–H vibraci (stretching) a díky absorpci vnitřních H–vazeb. Charakteristické absorpční pásy při 1654 (Amid I), 1560 (Amid II) a 1325 cm⁻¹ (Amid III) ukazují na krystalovou strukturu výchozího CChGC^{AN}. Absorpční pás (obr. Xb) při 1560 cm⁻¹ (amid II) je u vlákna z CChGC^{AN} silnější

oproti výchozímu komplexu. To ukazuje, že soustava močovina/NaOH/voda ovlivní strukturu komplexu tak, že nabobtná.

- 5 Tabulka 3 ukazuje výsledky elementární analýzy výchozího CChGC^{AN} a vlákna z něj připraveného. Výsledky ukazují, že zpracováním výchozího komplexu do vlákna se v podstatě nenarušil poměr jednotlivých prvků. To znamená, že nedošlo k „odplavení“ části makromolekuly CChGC^{AN}.

10

Tabulka 3. Elementární analýza CChGC^{AN}

Vzorek	C %	H %	N %
Výchozí CChGC ^{AN}	38,97	6,39	1,79
Vlákno z CChGC ^{AN}	35,34	6,17	1,64

15

Příklad 4. Příprava chitin/chitosan–glukanového vlákna (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}) za použití DMac/LiCl

- V první fázi se připravil 6% (hmotn.) roztok LiCl v *N,N*-dimethylacetamidu (DMac), který byl
 20 míchán 1 hodinu při 70 °C. Potom byl v požadovaném množství při této teplotě vmíchán chitin/-chitosan–glukanový komplex (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}, s obsahem sušiny 93,64 %, popela 0,82 % a glukosaminu 13,26 %). Potom byla disperze intenzivně míchána 30 min při samovolném ohřevu až na laboratorní teplotu (22 °C) za vzniku transparentního roztoku s obsahem CChGC^{AN} 4 % hmotn. Zvláknění bylo provedeno na laboratorním koagulačním zařízení vyvinutém ve firmě CPN spol. s.r.o., Dolní Dobrouč, ČR, kde průměr trysky byl 0,4 mm. Roztok CChGC^{AN} byl protlačen přes trysku do koagulační lázně obsahující absolutní propan–2–ol, ve kterém byl rozpuštěn glycerol jako plastifikátor (1 % hmotn). Vzniklá vlákna byla z lázně vyjmuta a vložena na 15 hodin do druhé zrácí lázně obsahující pouze destilovanou vodu při teplotě 20 °C. Vzniklé homogenní vlákno bylo posléze vyjmuto a usušeno při laboratorní teplotě (22 °C)
 25 volně na vzduchu. Byl získán monofil (jednotlivé elementární vlákno, obr. 10), jehož pevnost byla 0.632 cN.dtex⁻¹ a Youngův modul 534,15 MPa. Pomocí analytické metody ICP bylo zjištěno, že obsah lithia ve vlákně byl 4 mg/Kg.

35

Obrázek 11 a tabulka 4 ukazuje ¹H–NMR spektrum CChGC^{AN} rozpuštěného ve směsi DMSO/LiCl.

Tabulka 4. Chemické posuny CChGC^{AN}

C,H pozice	¹ H rezonance (ppm) d ₂ -DMSO/d ₂ -LiCl
1	4,55
2	3,34
3	3,53
4	3,50
5	3,65
6	4 23

- 5 Co se týče ¹³C NMR spektra, jsou zde dominantní široké a částečně překryté signály glukonových jednotek (glukopyranosyl) C1–C6. Získané spektrum je charakteristické pro glukany (referenci lze nalézt v práci: Young–Teck Kim, Eun–Hee Kim, Chaejoon Cheong, David L. Williams. Structural characterization of β-D-(1,3,1,6)–linked glucans using NMR spectroscopy. Carbohydrate Research 328 (2000) 331 až 341). Rovněž předpokládáme, že glukonové frakce převládají ve
- 10 zkoumaném vzorku. Zde β konfigurace D–glukonových jednotek je indikována C1 resonancí při cca. 103 ppm; rozvětvení na C6 pozici je potvrzeno C6 signály při 68,9 až 69,1 ppm (O–substituované jednotky) a při 62,0 až 62,3 ppm (nesubstituované jednotky). Široký vícenásobný C3 signál při 86,6 až 85,4 ppm může být přiřazen přítomnosti 1,3–navázaných reziduí. Nejintenzivnější pík při 74,1 až 74,4 ppm odpovídá C2, rameno („shoulder“) blízko 76,0 ppm uhlíku C5; ostatní uhlíky přispívají k celkové obálce při 65 až 80 ppm.

Přítomnost α–1,3–glukanu nelze vyloučit, protože signály typické pro tuto formu, C1 při 101 ppm, C2 při 71,5 ppm, nebyly průkazně identifikovány. Na druhou stranu, resonanční signály při 173,5 ppm (CO–t), 51,1 ppm (C2–t) a 22,6 až 23,1 ppm (CH₃–t) jasně indikují přítomnost

20 chitinu ve vzorku (referenci lze nalézt v Hajime Saito, Ryoka Tabeta, Kozo Ogawa. High–resolution solid–state carbon–13 NMR study of chitosan and its salts with acids: conformational characterization of polymorphs and helical structures as viewed from the conformation–dependent carbon–13 chemical shifts. Macromolecules 20 (1987), 2424 až 2430).

25 **Příklad 5. Příprava chitin/chitosan–glukanového vlákna (Aspergillus Niger; CChGC^{AN}) za použití DMAc/LiCl**

V první fázi se připravil 6% (hmotn.) roztok LiCl v *N,N*–dimethylacetamidu (DMAc), který byl

30 míchán 1 hodinu při 70 °C. Potom byl v požadovaném množství při této teplotě vmíchán chitin/chitosan–glukanový komplex (Aspergillus Niger; CChGC^{AN}, s obsahem sušiny 93,64 %, popela 0,82 % a glukosaminu 13,26 %). Potom byla disperze intenzivně míchána 30 min při samovolném ohřevu až na laboratorní teplotu (22 °C) za vzniku transparentního roztoku s obsahem CChGC^{AN} 4 % hmotn. Zvláknění bylo provedeno na laboratorním koagulačním zařízení vyvinutém

35 v firmě CPN spol. s r.o., Dolní Dobrouč, ČR, kde průměr trysky byl 0,4 mm. Roztok CChGC^{AN} byl protlačen přes trysku do koagulační lázně obsahující absolutní propan–2–ol, ve kterém byl rozpuštěn glycerol jako plastifikátor (2 % hmotn). Vzniklá vlákna byla z lázně vyjmuta a vložena na 15 hodin do druhé zrací lázně obsahující pouze destilovanou vodu při teplotě 20 °C. Vzniklé homogenní vlákno bylo posléze vyjmuto a usušeno při laboratorní teplotě (22 °C)

40 volně na vzduchu. Byl získán monofil (jednotlivé elementární vlákno), jehož pevnost byla 0.962 cN.dtex^{–1} a Youngův modul 1193,1 MPa.

Příklad 6. Příprava chitin/chitosan–glukanového vlákna (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}) za použití DMAc/LiCl

V první fázi se připravil 6% (hmotn.) roztok LiCl v *N,N*-dimethylacetamidu (DMAc), který byl
 5 míchán 1 hodinu při 70 °C. Potom byl v požadovaném množství při této teplotě vmíchán chitin/
 chitosan–glukanový komplex (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}, s obsahem sušiny 93,64 %, popela 0,82 % a glukosaminu 13,26 %). Potom byla disperze intenzivně míchána 30 min při sa-
 movolném ohřevu až na laboratorní teplotu (22 °C) za vzniku transparentního roztoku s obsahem
 CChGC^{AN} 4 % hmotn. Zvláknění bylo provedeno na laboratorním koagulačním zařízení vyvinu-
 10 tém ve firmě CPN spol. s r.o., Dolní Dobrouč, ČR, kde průměr trysky byl 0,4 mm. Roztok
 CChGC^{AN} byl protlačen přes trysku do koagulační lázně obsahující absolutní propan–2–ol, ve
 kterém byl rozpuštěn glycerol jako plastifikátor (2 % hmotn). Vzniklá vlákna byla z lázně vyjmu-
 ta a vložena na 15 hodin do druhé zrací lázně obsahující pouze destilovanou vodu, ve které bylo
 rozpuštěno 5 % hmotn. polyethylen glykolu (Mw 1400), při teplotě 20 °C. Vzniklé homogenní
 15 vlákno bylo posléze vyjmuto a usušeno při laboratorní teplotě (22 °C) volně na vzduchu. Byl
 získán monofil (jednotlivé elementární vlákno, obr. 12), jehož pevnost byla 1,348 cN.dtex⁻¹ a
 Youngův modul 3962,2 MPa.

20 Příklad 7. Příprava chitin/chitosan–glukanového vlákna (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}) za použití DMAc/LiCl

V první fázi se připravil 6% (hmotn.) roztok LiCl v *N,N*-dimethylacetamidu (DMAc), který byl
 míchán 1 hodinu při 70 °C. Potom byl v požadovaném množství při této teplotě vmíchán chitin/-
 25 chitosan–glukanový komplex (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}, s obsahem sušiny 93,64 %, popela 0,82 % a glukosaminu 13,26 %). Potom byla disperze intenzivně míchána 30 min při samovol-
 ném ohřevu až na laboratorní teplotu (22 °C) za vzniku transparentního roztoku s obsahem
 CChGC^{AN} 4 % hmotn. Zvláknění bylo provedeno na laboratorním koagulačním zařízení vyvinu-
 tém ve firmě CPN spol. s r.o., Dolní Dobrouč, ČR, kde průměr trysky byl 0,4 mm. Roztok
 30 CChGC^{AN} byl protlačen přes trysku do koagulační lázně obsahující absolutní propan–2–ol, ve
 kterém byl rozpuštěn glycerol jako plastifikátor (2 % hmotn). Vzniklá vlákna byla z lázně vyjmu-
 ta a vložena na 15 hodin do druhé zrací lázně obsahující pouze destilovanou vodu, ve které bylo
 rozpuštěno 2 % hmotn. NaOH, při teplotě 20 °C. Vzniklé homogenní vlákno bylo posléze vyjmu-
 to a usušeno při laboratorní teplotě (22 °C) volně na vzduchu. Byl získán monofil (jednotlivé
 35 elementární vlákno, obr. 13), jehož pevnost byla 1,787 cN.dtex⁻¹ a Youngův modul 1152,3 MPa.

40 Příklad 8. Příprava chitin/chitosan–glukanového vlákna (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}) za použití DMAc/LiCl

V první fázi se připravil 6% (hmotn.) roztok LiCl v *N,N*-dimethylacetamidu (DMAc), který byl
 míchán 1 hodinu při 70 °C. Potom byl v požadovaném množství při této teplotě vmíchán chitin/
 chitosan–glukanový komplex (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}, s obsahem sušiny 93,64 %, popela 0,82 % a glukosaminu 13,26 %). Potom byla disperze intenzivně míchána 30 min při sa-
 45 movolném ochlazení až na laboratorní teplotu (22 °C) za vzniku transparentního roztoku
 s obsahem CChGC^{AN} 4 % hmotn. Zvláknění bylo provedeno na laboratorním koagulačním zaří-
 zení vyvinutém ve firmě CPN spol. s r.o., Dolní Dobrouč, ČR, kde průměr trysky byl 0,4 mm.
 Roztok CChGC^{AN} byl protlačen přes trysku do koagulační lázně obsahující absolutní propan–2–
 ol, ve kterém byl rozpuštěn glycerol jako plastifikátor (3 % hmotn). Vzniklá vlákna byla z lázně
 50 vyjmuta a vložena na 15 hodin do druhé zrací lázně obsahující destilovanou vodu, ve které bylo
 rozpuštěno 1 % hmotn. NaOH, při teplotě 20 °C. Vzniklé homogenní vlákno bylo posléze vyjmu-
 to a usušeno při laboratorní teplotě (22 °C) volně na vzduchu. Byl získán monofil (jednotlivé
 elementární vlákno, obr. 14), jehož pevnost byla 1,605 cN.dtex⁻¹ a Youngův modul 1635,4 MPa.

Příklad 9. Příprava chitin/chitosan–glukanového vlákna (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}) za použití DMAc/LiCl

V první fázi se připravil 6% (hmotn.) roztok LiCl v *N,N*-dimethylacetamidu (DMAc), který byl
 5 míchán 1 hodinu při 70 °C. Potom byl v požadovaném množství při této teplotě vmíchán
 chitin/chitosan–glukanový komplex (*Aspergillus Niger*; CChGC^{AN}, s obsahem sušiny 93,64 %,
 popela 0,82 % a glukosaminu 13,26 %). Potom byla disperze intenzivně míchána 30 min při sa-
 movolném ochlazení až na laboratorní teplotu (22 °C) za vzniku transparentního roztoku s obsa-
 hem CChGC^{AN} 4 % hmotn. Zvláknění bylo provedeno na laboratorním koagulačním zařízení
 10 vyvinutém ve firmě CPN spol. s.r.o., Dolní Dobrouč, ČR, kde průměr trysky byl 0,4 mm. Roztok
 CChGC^{AN} byl protlačen přes trysku do koagulační lázně obsahující směs kyseliny octové (98%) a
 methanolu v objemovém poměru 50/50. Vzniklá vlákna byla z lázně vyjmuta a vložena na
 15 hodin do druhé zrací lázně obsahující směs destilované vody a methanolu v objemovém po-
 měru 50/50, při teplotě 20 °C. Vzniklé homogenní vlákno bylo posléze vyjmuto a usušeno při
 laboratorní teplotě (22 °C) volně na vzduchu. Byl získán monofil (jednotlivé elementární vlákno,
 obr. 15), jehož pevnost byla 1,321 cN.dtex⁻¹ a Youngův modul 3395,4 MPa.

Na obrázku 16 je porovnání 2D SWAXS (Two-dimensional X-ray scattering) vláken připe-
 20 ných ze koagulačního roztoku NaOH/močovina/voda (příklad 3) a DMAc/LiCl (příklad 9).
 Z výsledku je vidět, že se vlákna od sebe příliš neliší, tj. že nemají měřitelnou krystalinitu, a dále
 že makromolekuly nemají žádnou orientaci v prostoru (uvnitř vlákna).

Příklad 10. Příprava chitin/chitosan–glukanového vlákna (*Penicillium chrysogenum*;
 25 CChGC^{PEN}) za použití NaOH/močovina/H₂O

Chitin/chitosan–glukanový komplex (*Penicillium chrysogenum*, CChGC^{AN}, CPN spol. s.r.o.,
 Dolní Dobrouč, ČR) s obsahem sušiny 92,8 %, popela 1,5 % a glukosaminu 11,34 % byl v poža-
 30 dovaném množství dispergován ve směsi NaOH/močovina/H₂O (poměr hmotnostních dílů
 6/4/90), která byla před vnesením CChGC^{PEN} ochlazená na -12 °C. Potom byla disperze inten-
 zivně míchána 30 min při samovolném ohřevu až na laboratorní teplotu (22 °C) za vzniku trans-
 parentního roztoku s obsahem CChGC^{PEN} 5 % hmotn. Zvláknění bylo provedeno na laboratorním
 koagulačním zařízení vyvinutém ve firmě CPN spol. s.r.o., Dolní Dobrouč, ČR, kde průměr trys-
 35 ky byl 0,4 mm. Roztok CChGC^{AN} byl protlačen přes trysku do koagulační lázně obsahující směs
 kyseliny octové (98%) a methanolu (p.a.) v objemovém poměru 10/90. Vzniklá vlákna byla
 z lázně vyjmuta a vložena na 15 hodin do druhé zrací lázně obsahující pouze methanol (p.a.) při
 teplotě 20 °C. Vzniklé homogenní vlákno bylo posléze vyjmuto a usušeno při laboratorní teplotě
 (22 °C volně na vzduchu. Byl získán monofil (jednotlivé elementární vlákno), jehož pevnost byla
 0,601 cN.dtex⁻¹.

40

PATENTOVÉ NÁROKY

45

1. Způsob přípravy vláken z chitin/chitosan–glukanového komplexu, **v y z n a č e n ý t í m**,
 že se připraví zvláknovací roztok obsahující chitin/chitosan–glukanový komplex v koncentrač-
 ním rozmezí 0,01 až 8 % hmotn., s výhodou 4 až 5 % hmotn., tak, že:
 50 – nejprve se připraví vodný roztok báze a močoviny, kde koncentrace báze je 2 až 10 % hmotn. a
 koncentrace močoviny je 2 až 10 % hmotn., tento roztok se ochladí na teplotu -5 až -15 °C, do
 ochlazeného roztoku se vnese chitin/chitosan–glukanový komplex a směs se míchá za postupné-
 ho ohřevu na teplotu 10 až 40 °C, za vzniku čirého homogenního zvláknovacího roztoku, nebo

– nejprve se připraví roztok LiCl v *N,N*-dimethylacetamidu (DMAc), kde koncentrace LiCl je 2 až 10 % hmotn., tento roztok se zahřeje na teplotu 40 až 80 °C a míchá po dobu 10 až 120 minut, do takto připraveného roztoku se vnese chitin/chitosan–glukanový komplex a směs se míchá za postupného chlazení na teplotu 10 až 40 °C, za vzniku čírého homogenního zvláknovacího roztoku,

načež se zvláknovací roztok následně zvlákní v koagulační lázni obsahující 1 až 99 % hmotn. kyseliny, 1 až 99 % hmotn. alkoholu a do 10 % hmotn. vody, následně se vlákno zavede do zrací lázně obsahující alkohol a/nebo vodu, poté se vlákno promyje a usuší.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že se zvláknovací roztok připraví tak, že se nejprve připraví vodný roztok báze a močoviny, kde koncentrace báze je 2 až 10 % hmotn. a koncentrace močoviny je 2 až 10 % hmotn., tento roztok se ochladí na teplotu –5 až –15 °C, do ochlazeného roztoku se vnese chitin/chitosan–glukanový komplex a směs se míchá za postupného ohřevu, s výhodou samovolného, na teplotu 10 až 40 °C, s výhodou po dobu 10 až 240 minut, za vzniku čírého homogenního zvláknovacího roztoku, následně se zvláknovací roztok přes trysku s alespoň jedním otvorem o průměru 0,05 až 1 mm protlačí do koagulační lázně, po zvláknění se vlákno ponechá v této koagulační lázni po dobu jednotek sekund až 8 hodin, a posléze se přenese do zrací lázně, která obsahuje alkohol a má teplotu 5 až 40 °C, kde se vlákno ponechá po dobu 10 minut až 24 hodin.

3. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že se zvláknovací roztok připraví tak, že se nejprve připraví roztok LiCl v *N,N*-dimethylacetamidu (DMAc), kde koncentrace LiCl je 2 až 10 % hmotn., tento roztok se zahřeje na teplotu 40 až 80 °C a míchá po dobu 10 až 120 minut, do takto připraveného roztoku se vnese chitin/chitosan–glukanový komplex a směs se míchá za postupného chlazení, s výhodou samovolného, na teplotu 10 až 40 °C, s výhodou po dobu 10 až 240 minut, za vzniku čírého homogenního zvláknovacího roztoku, zvláknovací roztok se pak přes trysku s alespoň jedním otvorem o průměru 0,05 až 1 mm protlačí do koagulační lázně, která může volitelně dále obsahovat plastifikátor v množství 0,5 až 4 % hmotn., po zvláknění se vlákno ponechá v této koagulační lázni po dobu jednotek sekund až 8 hodin, a posléze se přenese do zrací lázně vybrané ze skupiny zahrnující vodu, vodný roztok báze, kde koncentrace báze je 0,5 až 10 % hmotn., a směs vody a alkoholu, kde koncentrace alkoholu je 10 až 90 % hmotn., přičemž zrací lázeň může volitelně obsahovat plastifikátor, a to v koncentraci 0,5 až 10 % hmotn., o teplotě zrací lázně 5 až 40 °C, přičemž vlákno se ponechá ve zrací lázni po dobu 10 minut až 24 hodin.

4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, vyznačený tím, že výchozí chitin/chitosan–glukanový komplex má molekulovou hmotnost v rozmezí $7 \cdot 10^4$ až $1 \cdot 10^6$ Da.

5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, vyznačený tím, že tryska je umístěna vertikálně a tvoří se vlákno je gravitační silou formováno a dluženo gravitační silou bez napětí ve zvláknovací lázni po dráze 1 až 5 m.

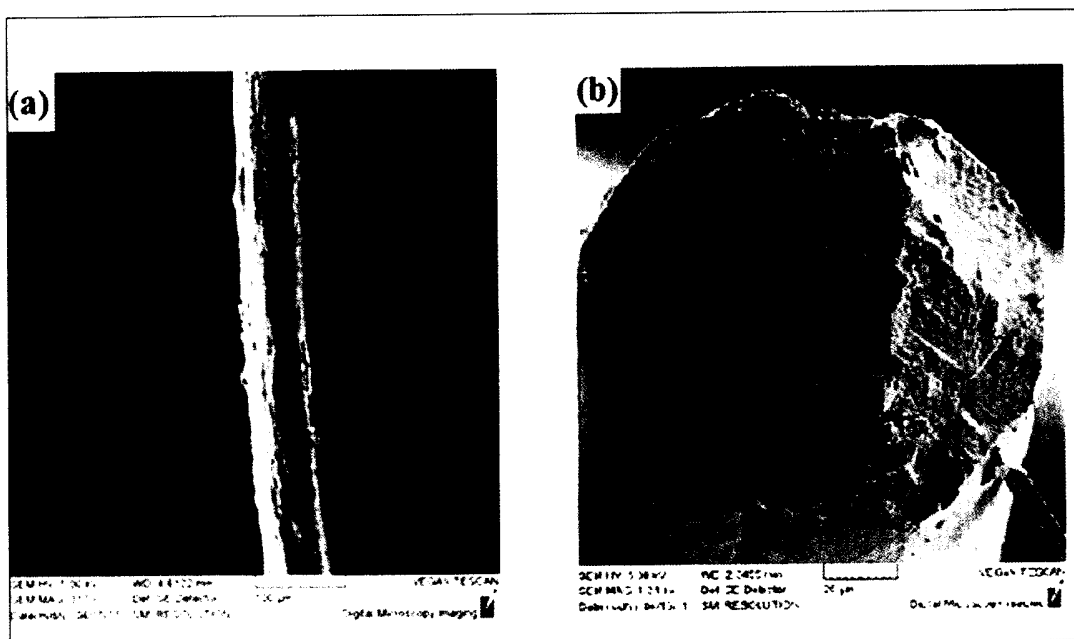
6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, vyznačený tím, že před vstupem proudu zvláknovaného roztoku do koagulační lázně je vzdušná pasáž o délce 1 až 200 mm.

7. Vlákno sestávající z chitin/chitosan–glukanového komplexu, popřípadě s obsahem kovových solí a/nebo močoviny a/nebo rozpouštědel z výrobního procesu, kde molekulová hmotnost makromolekul je v rozmezí $7 \cdot 10^4$ až $1 \cdot 10^6$ Da, připravitelné způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6.

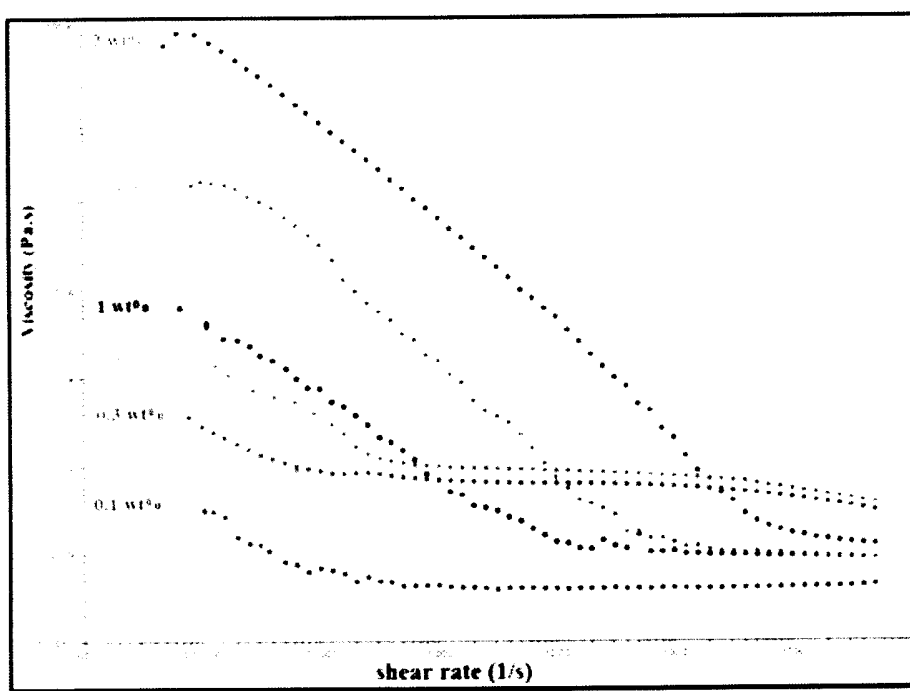
8. Vlákno podle nároku 7, vyznačené tím, že průměr vlákna je 4 μm až 1 mm, délková hmotnost 0,1 až 30 g/1000 m (0,1 až 30 tex), pevnost v tahu 0,5 až 2 cN.dtex⁻¹.

9. Kabílek hedvábí, vyznačený tím, že obsahuje 2 až 50 vláken podle nároku 8.

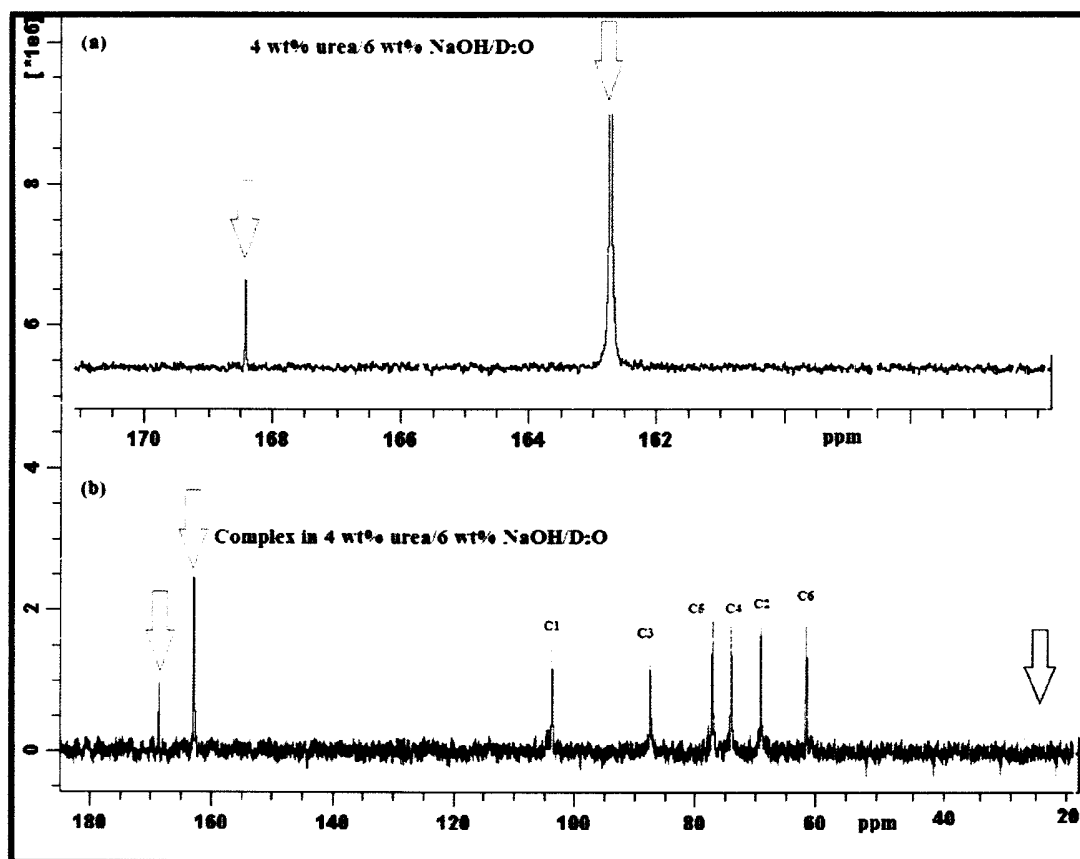
10. Kryt rány, vyznačený tím, že obsahuje vlákna podle nároku 7 nebo 8.



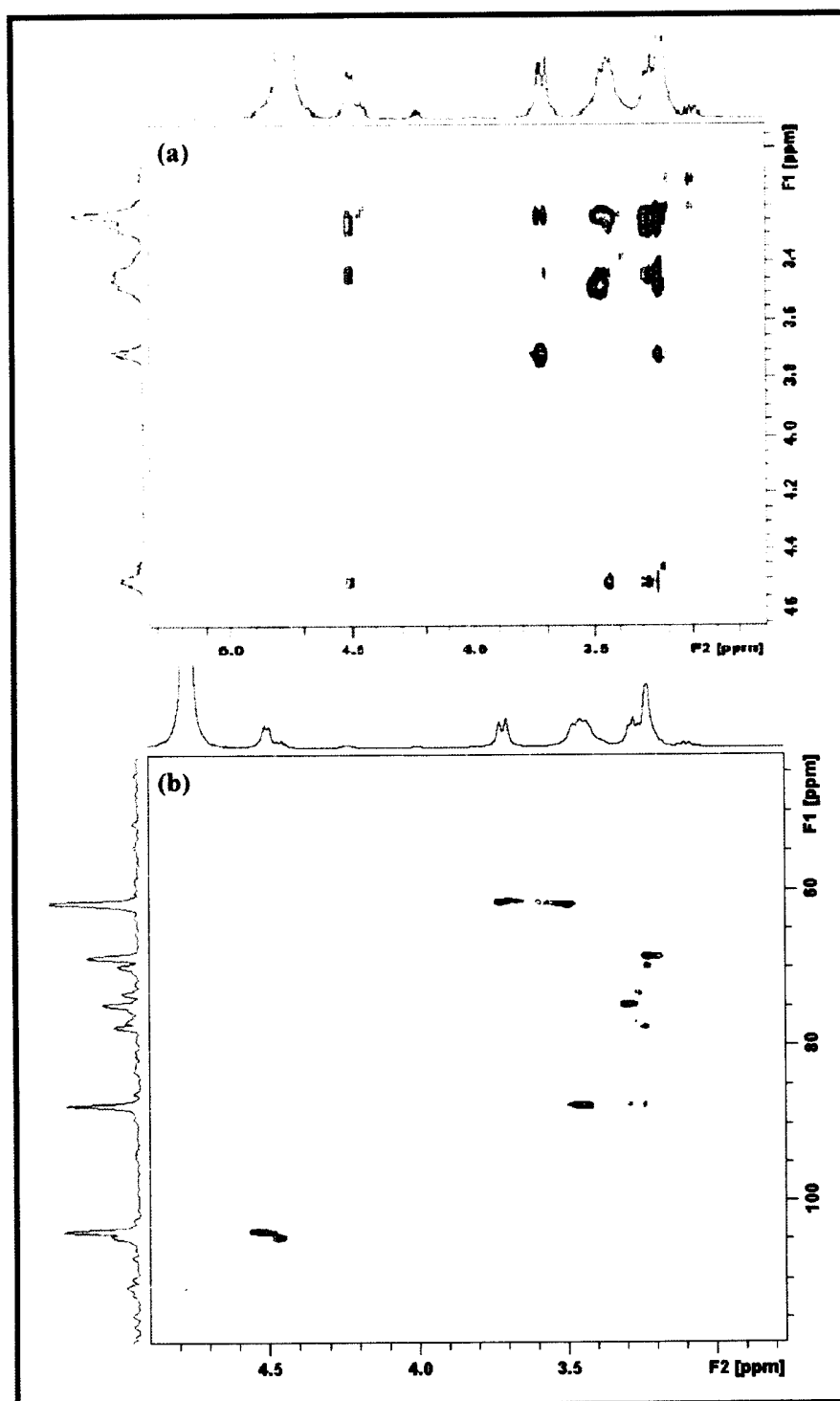
Obr. 1



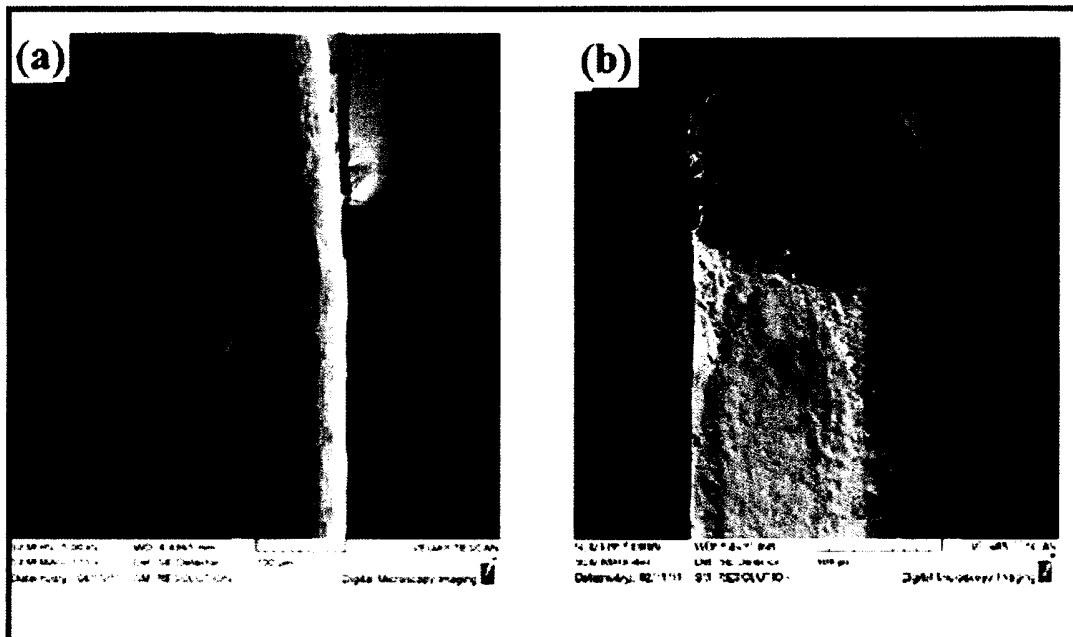
Obr. 2



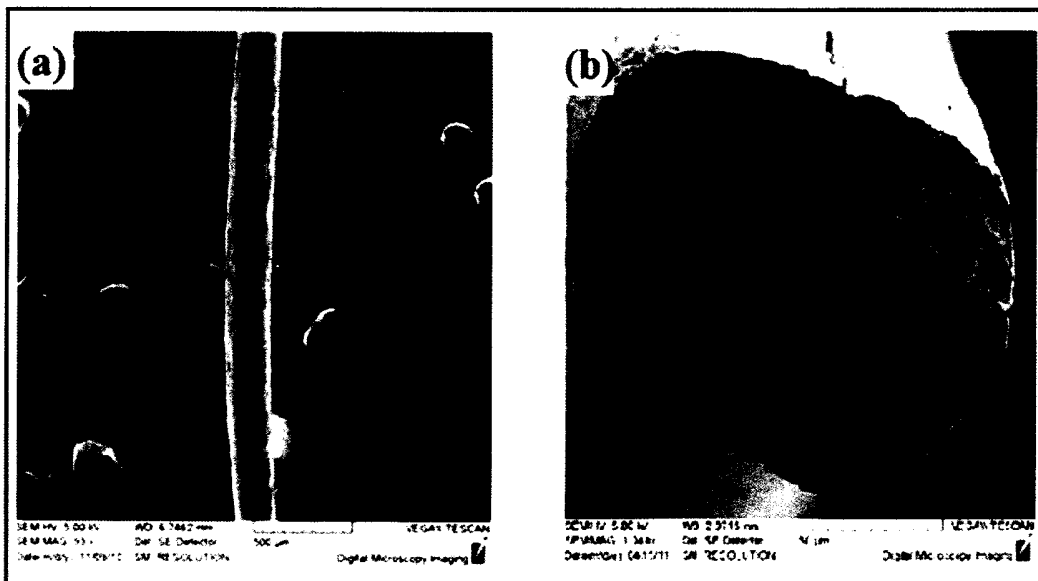
Obr. 3



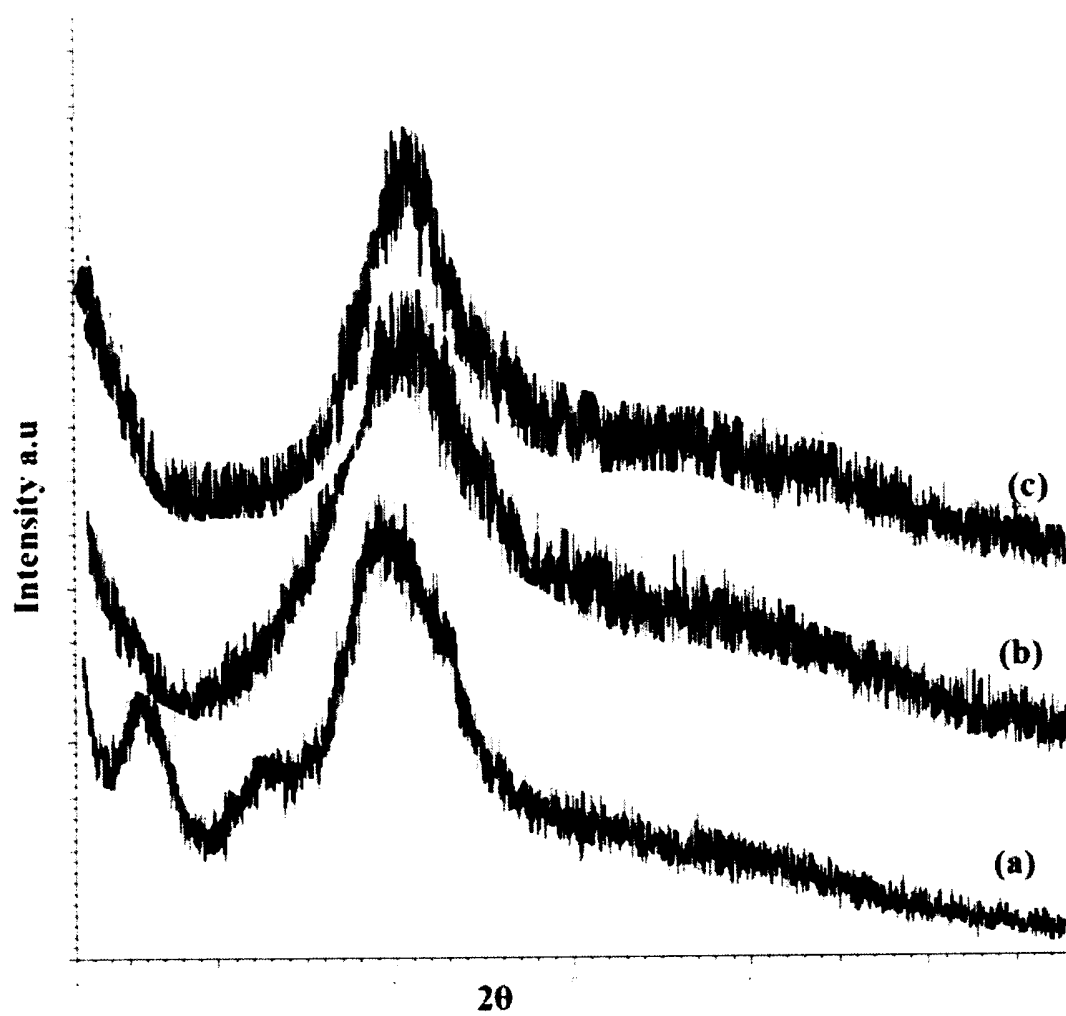
Obr. 4



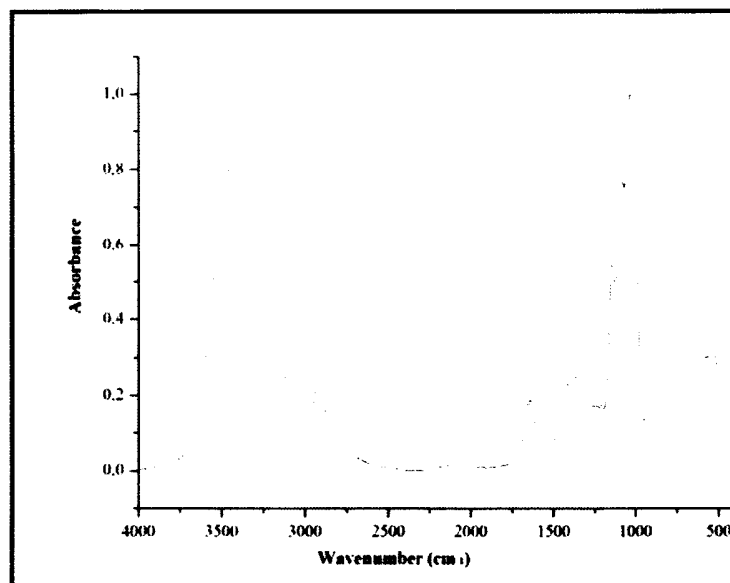
Obr. 5



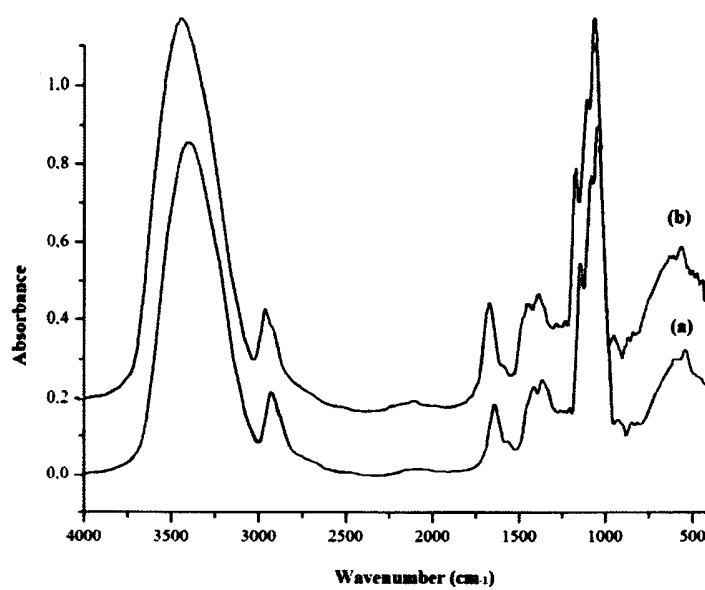
Obr. 6



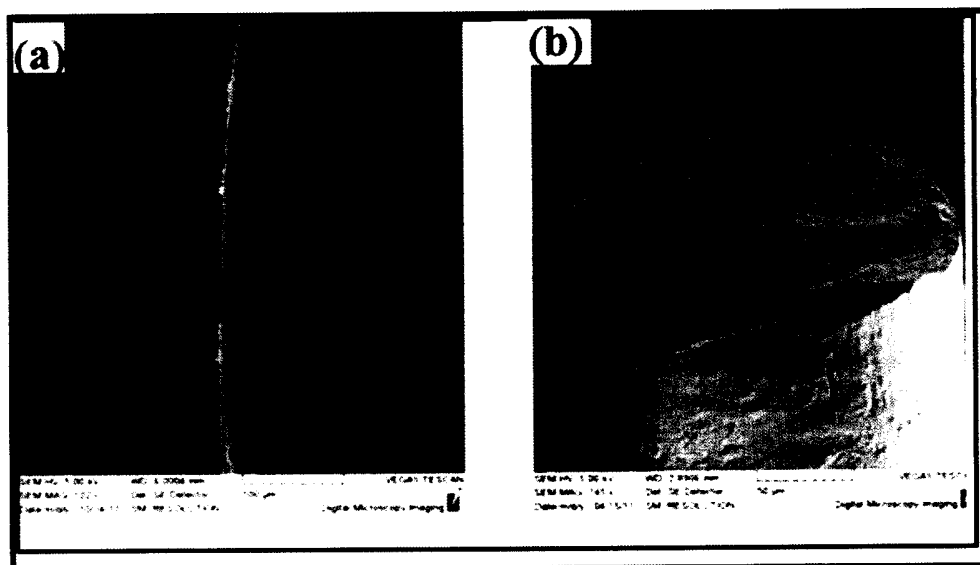
Obr. 7



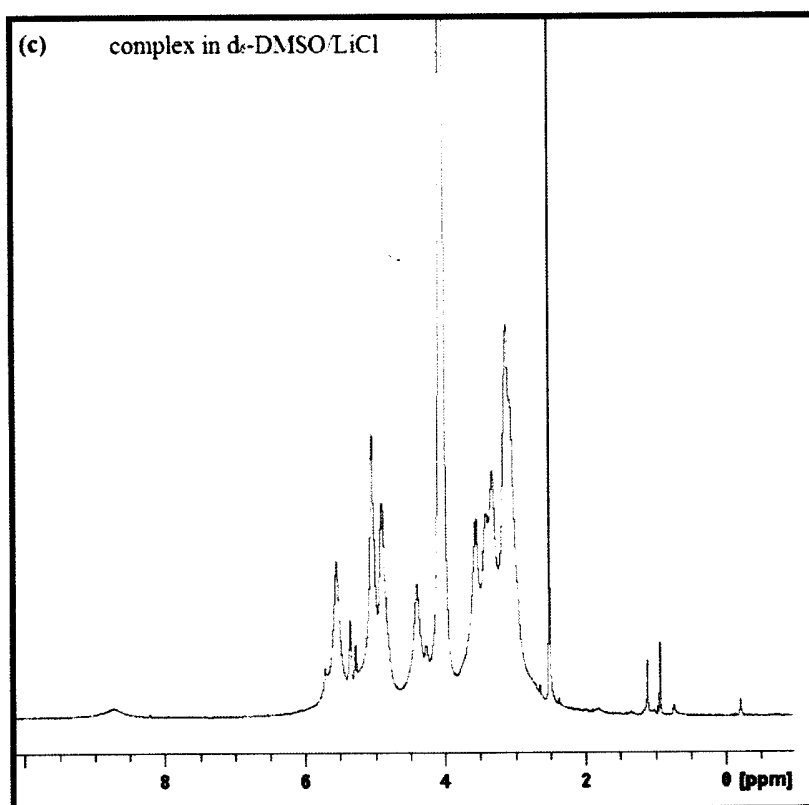
Obr. 8



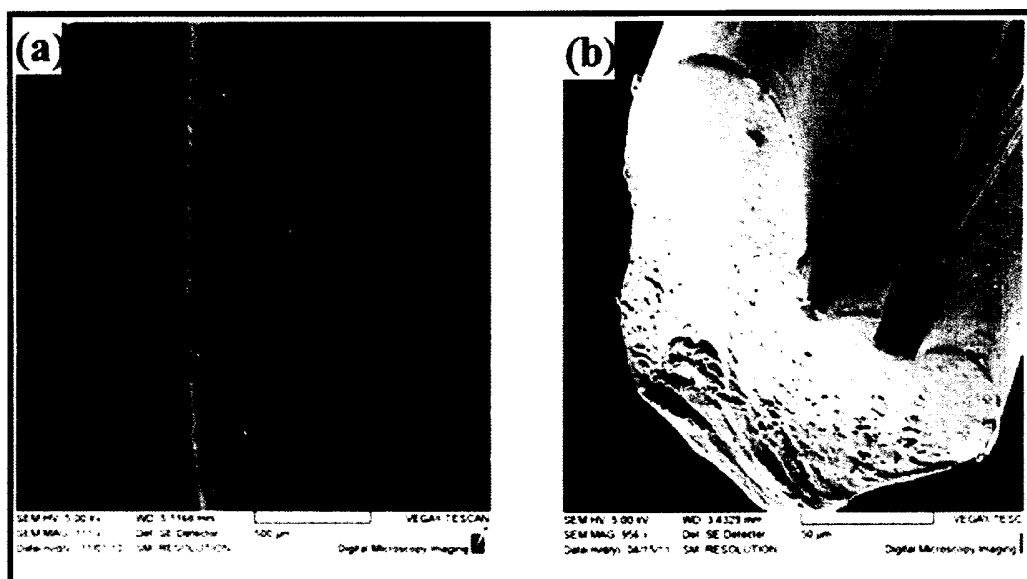
Obr. 9



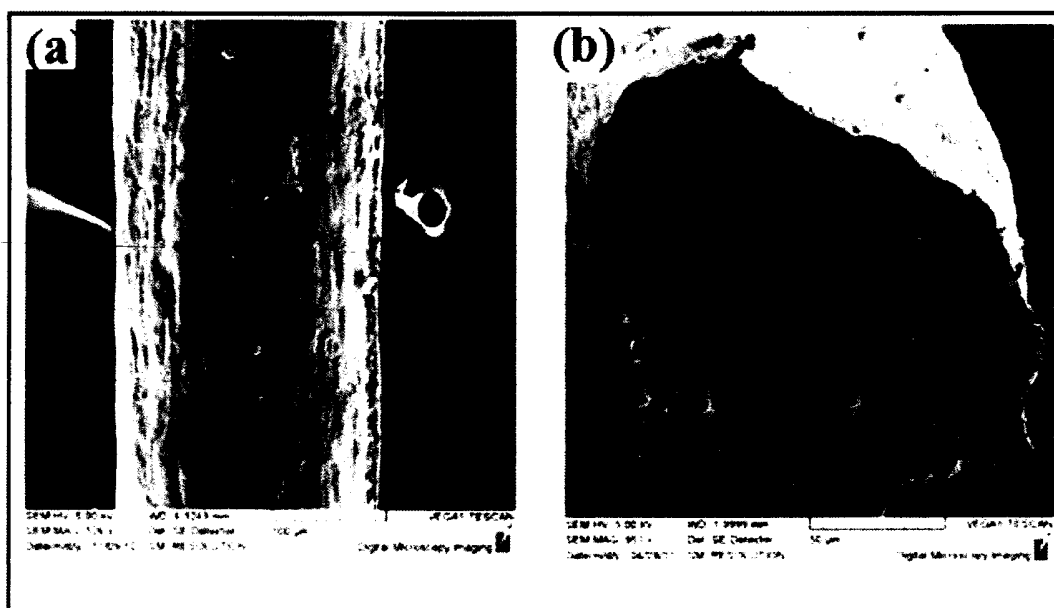
Obr. 10



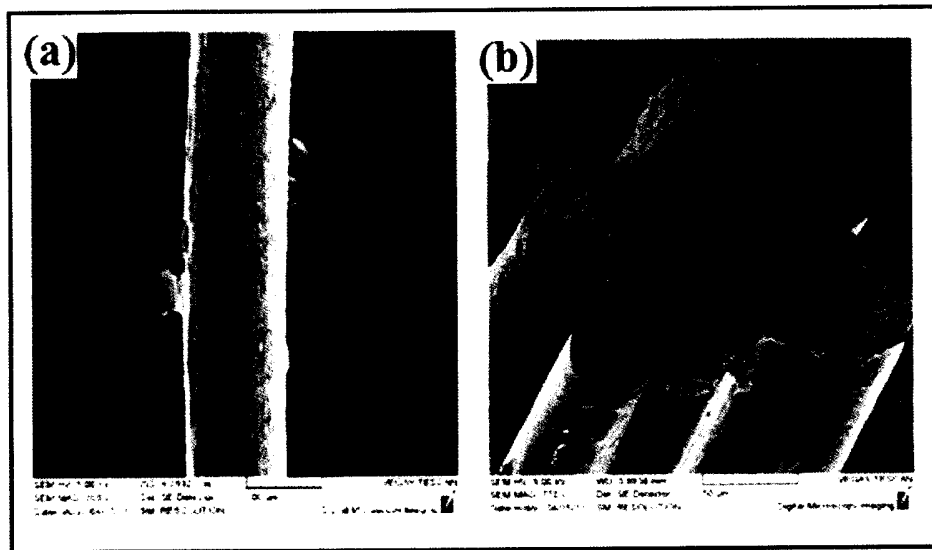
Obr. 11



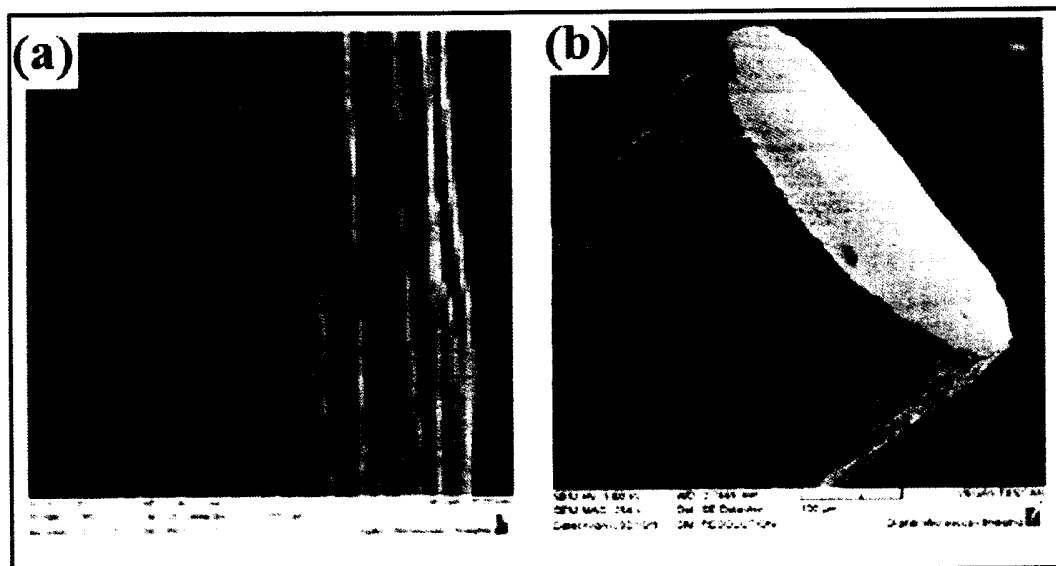
Obr. 12



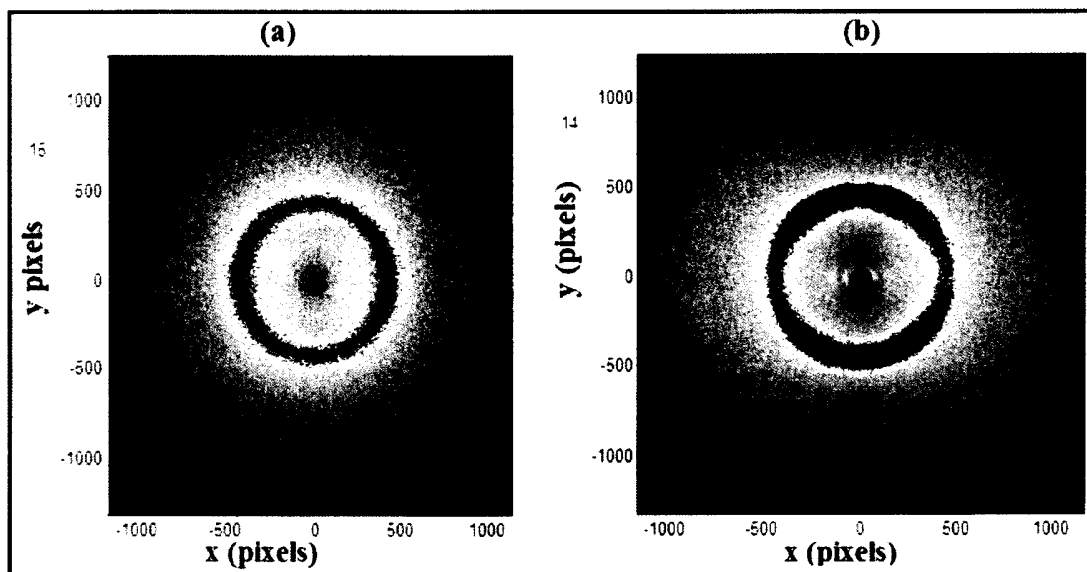
Obr. 13



Obr. 14



Obr. 15



Obr. 16

Konec dokumentu
