

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

310 090

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.:

D01D 1/02 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)
C01G 23/08 (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

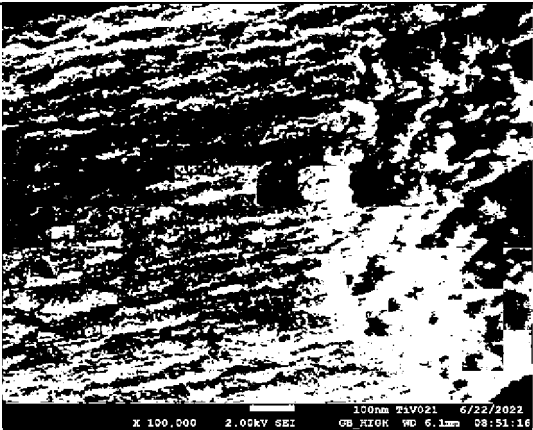


ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2022-340
(22) Přihlášeno: 16.08.2022
(40) Zveřejněno: 28.02.2024
(Věstník č. 9/2024)
(47) Uděleno: 20.06.2024
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 31.07.2024
(Věstník č. 31/2024)

(56) Relevantní dokumenty:
CZ 2014-444 A1; CZ 2020-592 A1; CN 112316567 A.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Pardubice, Pardubice, Polabiny, CZ
(72) Původce:
Dr. Ing. Jan Macák, Pardubice, Zelené Předměstí, CZ
Ing. Veronika Čičmancová, Pardubice, Polabiny, CZ
Ing. Luděk Hromádko, Kladruby nad Labem, CZ
Ing. Stanislav Šlang, Ph.D., Bílé Podolí, CZ
prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D., Černná nad Orlicí, CZ
(74) Zástupce:
Dobroslav Musil a partneři s.r.o., Zábrdovická 917/11b, 615 00 Brno, Zábrdovice



(54) Název vynálezu:
Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým oxidem titaničitým

(57) Anotace:
Je popsán způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým TiO₂, při kterém se zvláknováním roztoku pro zvláknování a tvorbu prekurzorních vláken, který obsahuje 5 až 15 % hmotn. bisoxaláto-oxotitanátu, 30 až 40 % hmotn. peroxidu vodíku, 30 až 40 % hmotn. vody, 10 až 25 % hmotn. polyvinylpyrolidonu s molární hmotností 360 000 až 1 300 000 g/mol nebo 8 až 15 % hmotn. polyetylenglykolu s molární hmotností 200 000 až 700 000 g/mol nebo 10 až 20 % hmotn. směsi polyvinylpyrolidonu a polyetylenglykolu v hmotnostním poměru 2:1 až 5:1 připraví prekurzorní vlákna s průměrem 400 až 5800 nm. Tato prekurzorní vlákna se při teplotě 450 až 650 °C kalcinují po dobu 45 až 75 minut, přičemž se jejich struktury vyhoří nosný polymer(y) a organické složky a amonium bisoxaláto-peroxotitanát se rozloží a vytvořený titan oxiduje na krystalický TiO₂, který si zachovává vláknitou strukturu prekurzorních vláken. Tím se vytváří submikronová a/nebo mikronová vlákna tvořená krystalickým TiO₂ s průměrem 250 až 1850 nm.

Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým oxidem titaničitým

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým oxidem titaničitým (TiO₂).

10

Dosavadní stav techniky

Oxid titaničitý (TiO₂) se díky svým fotokatalytickým [1 až 3], senzorickým [4] a optickým [5] vlastnostem a vysoké biokompatibilitě [6] těší velkému zájmu v různých aplikacích. V současné době se v laboratorních podmínkách TiO₂ běžně připravuje v několika různých submikronových formách, jako jsou nanočástice (nanoparticles), nanotrubičky (nanotubes) a nanovlákna (nanofibers).

Obvyklý způsob přípravy nanovláken TiO₂ spočívá v elektrostatickém zvlákňování [7 až 12] nebo odstředivém zvlákňování [13] vhodného prekurzorního roztoku a dalším zpracování takto připravených prekurzorních vláken pomocí vysokoteplotního výpalu na požadovaný krystalický TiO₂ ve formě nanovláken. Prekurzorní roztok obsahuje organokovový prekurzor titanu, jako např. butoxid titanu, nebo isopropoxid titanu a vhodný nosný polymer, obvykle polyvinylpyrrolidon (PVP), polyvinylalkohol (PVA), apod. Jako rozpouštědla se přitom používají organická rozpouštědla, jako např. etanol, metanol, dimethylacetamid apod. V některých publikacích se objevují také různá aditiva, např. anorganické kyseliny a soli. Tento způsob přípravy nanovláken TiO₂ je velmi detailně popsán v přehledovém článku [12].

Další způsob přípravy nanovláken TiO₂ představuje hydrotermální způsob [14], nebo templátování (templating).

Celkově lze konstatovat, že žádný z těchto postupů není vzhledem k použitým technologiím použitelný v průmyslovém měřítku, protože je obtížné je provést na průmyslové úrovni při zachování kvality vláken a ekonomiky výroby; současně není žádný z nich vzhledem k používaným surovinám ekologický.

Cílem vynálezu je tak navrhnout způsoby přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým TiO₂, který by odstranil nevýhody stavu techniky.

40 Seznam nepatentové literatury

- [1] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, Chem. Rev. 95 (1995) 735-758.
- 45 [2] M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, Y. Hu, M. Takeuchi, M. Matsuoka, The preparation and characterization of highly efficient titanium oxide-based photofunctional materials, Annu. Rev. Mater. Res. 35 (2005) 1-27.
- [3] J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts, Small 3 (2007) 300-304.
- 50 [4] P. M. Perillo, D. F. Rodriguez, The gas sensing properties at room temperature of TiO₂ nanotubes by anodization, Sensor. Actuat. B-Chem, 171 (2012) 639-643.

- [5] E. Manea *et al.*, Antireflective Coatings with Nanostructured TiO₂ Thin Films for Silicon Solar Cells, *Journal of Nano Research* 21 (2012) 89-94.
- [6] Z. Fei Yin, L. Wu, H. Gui Yang, Y. Hua Su, Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4844.
- [7] X. Zhang, S. Xu, G. Han, Fabrication and photocatalytic activity of TiO₂ nanofiber membrane, *Materials Letters* 63 (2009) 1761-1763.
- [8] J. Li *et al.*, Electrospinning Synthesis and Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Nanofibers, *ScientificWorld Journal*, Volume 2012, Article ID 154939.
- [9] M. Zúkalová *et al.*, Facile Conversion of Electrospun TiO₂ into Titanium Nitride/Oxynitride Fibers, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4045-4055.
- [10] H. Hou *et al.*, Efficient Photocatalytic Activities of TiO₂ Hollow Fibers with Mixed Phases and Mesoporous Walls, *Scientific Reports* 5 (2015) 15228.
- [11] A. S. Yasin *et al.*, Influence of Ti_xZr_(1-x)O₂ nanofibers composition on the photocatalytic activity towards organic pollutants degradation and water splitting, *Ceramics International* 41 (2015) 11876-11885.
- [12] A. A. Altaf *et al.*, Titania nano-fibers: A review on synthesis and utilities *Inorganica Chimica Acta* 501 (2020) 119268.
- [13] H. Vasquez, H. Gutierrez, K. Lozano, G. Leal, Titanium Dioxide Nanofibers through Forcespinning, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 10 (2015) 129-136.
- [14] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, R. Kawahata, Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing, *J. Mater. Res.*, 20 (2005) 1063-1070.

Podstata vynálezu

Cíle vynálezu se dosáhne způsobem přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken o průměru 250 až 1850 nm tvořených krystalickým oxidem titaničitým (TiO₂), při kterém se jako prekurzor TiO₂ použije amonium bisoxaláto-oxotitanát (C₄H₁₁NO₁₁Ti), jako nosný polymer polyvinylpyrrolidon (PVP) s molární hmotností 360 000 až 1 300 000 g/mol, polyetylen glykol (PEG) s molární hmotností 200 000 až 700 000 g/mol nebo směs PVP a PEG v poměru 2:1 až 5:1. Přitom platí, že s rostoucí molární hmotností nosného polymeru/polymerů klesá průměr připravených vláken.

Při způsobu přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým TiO₂ podle vynálezu se buď smícháním všech složek přímo připraví roztok pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken, nebo se samostatně připraví zásobní roztok titanu bez nosného polymeru/polymerů a ten se až následně smíchá s dalšími složkami roztoku pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken. Jako rozpouštědlo pro přípravu roztoku pro zvlákňování a případně i zásobního roztoku titanu se použije voda, případně v kombinaci s kyselinou octovou nebo citronovou, a peroxid vodíku. Níže je v příkladech 1 až 4 popsán postup s přímou přípravou roztoku pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken, v příkladech 5 až 7 pak postup s využitím zásobního roztoku titanu.

Postup bez použití zásobního roztoku titanu

5 Roztok pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken se připraví rozpuštěním bisoxaláto-oxotitanátu (5 až 15 % hmotn. výsledného roztoku) v technickém peroxidu (s výhodou 30%) (30 až 40 % hmotn. výsledného roztoku) a vodě (30 až 40 % hmotn. výsledného roztoku), s výhodou s přídavkem kyseliny citronové nebo octové (až 12 % hmotn. výsledného roztoku). Takto vytvořená směs se míchá magnetickým míchadlem za zvýšené teploty (40 ± 5 °C) až do úplného rozpuštění bisoxaláto-oxotitanátu a vzniku čírého roztoku peroxokomplexu. Poté se nechá volně
10 chladnout na teplotu místnosti. Po vychladnutí se k němu přidá PVP s molární hmotností 360 000 až 1 300 000 g/mol v množství 10 až 25 % hmotn. výsledného roztoku nebo PEG s molární hmotností 200 000 až 700 000 g/mol v množství 8 až 15 % hmotn. výsledného roztoku nebo směs PVP a PEG v poměru 2:1 až 5:1 v množství 10 až 20 % hmotn. výsledného roztoku, a zbytek do 100 % hmotn. se doplní vodou. Na pořadí přidávání PVP a PEG přitom nezáleží. Takto
15 vytvořená směs se následně promíchá až do vytvoření homogenního roztoku.

Pro snížení povrchového napětí a snadnější iniciaci zvlákňování je možné do této směsi přidat na úkor vody etanol, a to v množství až 20 % hmotn.

20 Alternativně je možné přidat kyselinu octovou nebo citronovou a/nebo vodu do směsi amonium bisoxaláto-oxotitanátu v technickém peroxidu vodíku před vytvořením roztoku. Na pořadí přidávání jednotlivých složek nezáleží.

Postup s použitím zásobního roztoku titanu

25 Příprava roztoku pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken probíhá v tomto případě ve dvou krocích.

Krok 1: příprava zásobního roztoku titanu

30 Zásobní roztok titanu s koncentrací titanu 0,3 až 0,65 M se připraví rozpuštěním příslušného množství amonium bisoxaláto-oxotitanátu v technickém peroxidu vodíku. Takto vytvořená směs se intenzivně míchá za zvýšené teploty (40 ± 5 °C) až do úplného rozpuštění bisoxaláto-oxotitanátu a vzniku čírého roztoku peroxokomplexu. Amonium bisoxalato oxotitanát se přitom
35 oxiduje peroxidem vodíku na bisoxaláto peroxotitanát, přičemž vzniká oranžovo-červený čirý roztok. Po zchlazení roztoku na teplotu místnosti (s výhodou volně) se do něj přidá kyselina octová (CH_3COOH) nebo kyselina citronová ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) v množství až 12 % hmotn., která stabilizuje zásobní roztok titanu a současně má pozitivní vliv na uspořádání krystalů a tím i na velikost specifického povrchu vytvářených vláken, a případně i voda v množství do
40 požadovaného objemu, přičemž celkový obsah vody v zásobním roztoku je až 40 % hmotn. Při vytváření zásobního roztoku titanu pro okamžitou spotřebu není přídavek kyseliny octové nutný. Alternativně je možné přidat kyselinu octovou nebo citronovou a/nebo vodu do směsi amonium bisoxaláto-oxotitanátu v technickém peroxidu vodíku, před vytvořením roztoku. Na pořadí přidávání jednotlivých složek nezáleží.

45 Výhodou takto připraveného zásobního roztoku titanu je, že díky absenci etanolu je dlouhodobě (až 2 měsíce) stabilní a použitelný.

Krok 2: příprava roztoku pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken

50 K takto připravenému zásobnímu roztoku titanu se přidá PVP s molární hmotností 360 000 až 1 300 000 g/mol v množství 10 až 25 % hmotn. výsledného roztoku nebo PEG s molární hmotností 200 000 až 700 000 g/mol v množství 8 až 15 % hmotn. výsledného roztoku nebo směs PVP a PEG v poměru 2:1 až 5:1 v množství 10 až 20 % hmotn. výsledného roztoku, a
55 zbytek do 100 % hmotn. se doplní vodou. Na pořadí přidávání PVP a PEG přitom nezáleží. Takto

vytvořená směs se následně promíchá až do vytvoření homogenního roztoku. Koncentrace polymeru/polymerů v tomto roztoku je přitom 5 až 25 % hmotn. V případě potřeby se tento roztok doplní vodou do požadovaného objemu. Podíl vody je až 40 % hmotn.

5

Pro snížení povrchového napětí a snadnější iniciaci zvlákňování je možné do této směsi přidat na úkor vody etanol, a to v množství až 20 % hmotn.

10

Roztok pro zvlákňování a tvorbu prekurzorů vláken připravený některým z výše popsaných způsobů se následně zvlákni vhodnou technologií zvlákňování. Jako nejvhodnější se přitom jeví odstředivé zvlákňování, které nevyžaduje vysoké elektrické napětí, a při kterém vznikají velké a snadno manipulovatelné chomáče prekurzorů vláken bez elektrického náboje, které se ukládají na kolektory, takže odpadá nutnost vlákna pracně sloupávat z podkladového materiálu (např. netkané textilie), jako je tomu např. při využití elektrostatického zvlákňování. Další výhodou odstředivého zvlákňování je, že má větší výtěžek vláken v čase než ostatní metody, jako např. elektrostatické zvlákňování, hydrotermální procesy, templating, tažení apod. a umožňuje připravit průmyslová množství materiálu v krátkém čase. Kromě této technologie však lze pro výrobu submikronových nebo mikronových vláken použít jakoukoliv další známou technologii pro přípravu submikronových nebo mikronových vláken, zejména elektrostatické zvlákňování.

20

Při vhodném nastavení podmínek odstředivého zvlákňování proudí do zvlákňovací komory vzduch s teplotou 25 až 45 °C a relativní vlhkostí 15 až 40 % a zvlákňovací hlava se otáčí rychlostí 1000 až 10 000/min, s výhodou 2000 až 7000/min.

25

Průměry prekurzorů vláken připravených odstředivým zvlákňováním dosahují cca 400 až 5800 nm.

30

Takto připravená prekurzorová vlákna se následně kalcinují, přičemž se z nich působením tepla odstraní jejich organické složky a amonium bisoxalato-oxotitanát se přetvoří na krystalický TiO_2 , který si zachovává vláknennou strukturu prekurzorů vláken a vytváří submikronová a/nebo mikronová vlákna s průměrem v rozmezí 250 až 1850 nm. Kalcinace přitom může obecně probíhat v rozsahu teploty 450 až 650 °C, kdy dochází jak k rozkladu nosného polymeru(ů), tak i přeměně bisoxalato-oxotitanátu. Prekurzorová vlákna setrvávají na kalcinační teplotě po dobu 45 až 75 minut. Výhodný nárůst teploty během kalcinace je přitom 0,5 až 5 °C/min.

35

Takto připravená submikronová a/nebo mikronová vlákna mají vysokou mechanickou integritu a excelentní texturní vlastnosti s jedinečnou porézní 3D strukturou. Díky své struktuře mají velký měrný povrch (až 100 m²/g), který je klíčový pro jejich aktivitu a reaktivitu v uvažovaných aplikacích.

40

Objasnění výkresů

45

Na příložených výkresech je na obr. 1 SEM snímek submikronových vláken tvořených krystalickým TiO_2 podle vynálezu při zvětšení 2000krát a na obr. 2 SEM snímek stejných submikronových vláken při zvětšení 15 000krát. Na obr. 3 je SEM snímek mikronových vláken tvořených krystalickým TiO_2 podle vynálezu při zvětšení 2000krát a na obr. 4 SEM snímek stejných mikronových vláken při zvětšení 80 000krát. Na obr. 5 je SEM snímek mikronových vláken tvořených krystalickým TiO_2 podle vynálezu při zvětšení 2000krát a na obr. 6 SEM snímek těchto mikronových vláken při zvětšení 100 000krát. Na obr. 7 je pak rentgenový difraktogram submikronových vláken tvořených krystalickým TiO_2 , který dokládá, že vlákna mají krystalickou strukturu anatasu a rutilu.

50

Příklady uskutečnění vynálezu

Níže je pro názornost uvedeno 9 konkrétních příkladů přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým TiO_2 způsobem podle vynálezu.

V příkladech 1 až 5 je popsána varianta s přípravou roztoku pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken bez zásobního roztoku titanu. V příkladech 6 až 9 je pak popsána varianta s přípravou zásobního roztoku titanu.

Vlákna byla ve všech příkladech před i po kalcinaci charakterizována pomocí elektronové mikroskopie. Obrazová analýza pro vyhodnocení průměru přitom byla provedena pomocí softwaru na minimálně 4 snímcích z elektronového mikroskopu pro každý vzorek s minimálním počtem měření $n \geq 60$.

Příklad 1

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 0,6 g (cca 5 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_{11}\text{Ti}$), 4 g (cca 33,1 % hmotn.) 30% technického peroxidu, 3,4 g vody (cca 28,1 % hmotn.) a 0,6 g (cca 5 % hmotn.) kyseliny citronové ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 35 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku oranžovo-červeného čirého roztoku peroxokomplexu (cca 30 minut). Poté se tento roztok při neustálém míchání nechal volně vychladnout na teplotu místnosti, kdy se do něj přidalo 0,5 g (cca 4,1 % hmotn.) 96% etanolu a 3 g (cca 24,8 % hmotn.) PVP (K90).

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1 (výrobce Pardam). Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 2000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 1,6 g prekurzorních vláken s průměrem 1023 ± 169 nm.

0,923 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 450 °C a setrvala na ní 75 minut. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a amonium bisoxaláto-oxotitanát se přetvořil na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,048 g vláken tvořených krystalickým TiO_2 s průměrem 629 ± 293 nm – viz obr. 1, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 2000krát a obr. 2, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 15 000krát. Na obr. 7 je pak rentgenový difraktogram submikronových vláken tvořených krystalickým TiO_2 , který dokládá, že vlákna mají krystalickou strukturu anatasu a rutilu.

Příklad 2

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 0,6 g (cca 5 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_{11}\text{Ti}$), 4 g (cca 32,8 % hmotn.) 30% technického peroxidu a 4,6 g (cca 37,7 % hmotn.) vody. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku oranžovo-červeného čirého roztoku peroxokomplexu (cca 30 minut). Poté se tento roztok při neustálém míchání nechal volně vychladnout na teplotu místnosti, kdy se do něj přidalo 1,2 g (cca 9,8 % hmotn.) 96% etanolu a 1,8 g (cca 14,8 % hmotn.) PEG.

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1 (výrobce Pardam). Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 6000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 0,8 g prekurzorních vláken s průměrem 600 ± 144 nm.

0,486 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 5 °C/min zahřála na teplotu 650 °C a setrvala na ní 45 minut. Přitom se z vláken

odstranily všechny organické složky a amonium bisoxaláto-oxotitanát se přetvořil na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,032 g vláken TiO_2 s průměrem 388 ± 176 nm.

5 Příklad 3

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 0,6 g (cca 4,8 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_{11}\text{Ti}$), 4 g (cca 32,0 % hmotn.) 30% technického peroxidu a 5,7 g (cca 45,6 % hmotn.) vody. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku oranžovo-červeného čírého roztoku peroxokomplexu (cca 30 minut). Poté se tento roztok při neustálém míchání nechal volně vychladnout na teplotu místnosti, kdy se do něj přidalo 1,2 g (cca 9,6 % hmotn.) 96% etanolu a 1,0 g (cca 8,0 % hmotn.) PEG.

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1 (výrobce Pardam). Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 6000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 0,6 g prekurzorů vláken s průměrem 488 ± 132 nm.

0,423 g těchto prekurzorů vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 5 °C/min zahřála na teplotu 650 °C a setrvala na ní 45 minut. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a amonium bisoxaláto-oxotitanát se přetvořil na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,025 g vláken TiO_2 s průměrem 365 ± 155 nm.

25

Příklad 4

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 1,2 g (cca 9,4 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_{11}\text{Ti}$), 4 g (cca 31,3 % hmotn.) 30% technického peroxidu a 4 g (cca 31,3 % hmotn.) vody. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 45 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku oranžovo-červeného čírého roztoku peroxokomplexu (cca 30 minut). Poté se tento roztok při neustálém míchání nechal volně vychladnout na teplotu místnosti, kdy se do něj přidalo 1,2 g (cca 9,4 % hmotn.) 96% etanolu a 2,4 g (cca 18,8 % hmotn.) PVP (K90).

35

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1 (výrobce Pardam). Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 2500/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 1,5 g prekurzorů vláken s průměrem 1785 ± 502 nm.

40

1,031 g těchto prekurzorů vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 0,5 °C/min zahřála na teplotu 450 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a amonium bisoxaláto-oxotitanát se přetvořil na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,087 g vláken TiO_2 o průměru 845 ± 393 nm.

45

Příklad 5

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 4,8 g (cca 11,1 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_{11}\text{Ti}$), 16 g (cca 37 % hmotn.) 30% technického peroxidu, 8 g (cca 18,5 % hmotn.) vody a 3 g (cca 6,9 % hmotn.) 100% kyseliny octové. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku oranžovo-červeného čírého roztoku peroxokomplexu (cca 30 minut). Poté se tento roztok při neustálém míchání nechal volně vychladnout na teplotu místnosti, kdy se do něj přidalo 7 g (cca 16,2 % hmotn.) 96% etanolu a 4,5 g (cca 10,4 % hmotn.) PVP (K90).

55

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1 (výrobce Pardam). Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 3000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se
5 připravilo 3,8 g prekurzorových vláken s průměrem 1271 ± 387 nm.

0,848 g těchto prekurzorových vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 450 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a amonium bisoxaláto-oxotitanát se přetvořil na TiO_2 . Poté
10 následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,062 g vláken TiO_2 o průměru 691 ± 267 nm.

Příklad 6

Roztok pro zvlákňování a přípravu prekurzorových vláken se připravil ve dvou krocích. V prvním kroku se připravil zásobní roztok titanu s koncentrací titanu 0,44M stabilizovaný kyselinou octovou. Takto připravený zásobní roztok byl stabilní po několik týdnů. Ve druhém kroku se odebrala část zásobního roztoku a smíchala se s nosným polymerem – v daném případě PVP a PEG.
20

Krok 1

Příprava zásobního roztoku titanu s koncentrací 0,44M.

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 6 g (12 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_{11}\text{Ti}$) a 20 g (40 % hmotn.) 30% technického peroxidu. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku intenzivně červeného čirého roztoku peroxokomplexu (cca 30 minut). Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Takto připravený roztok se převedl do odměrné baňky o
30 objemu 50 ml, kde se k němu přidalo 2,5 g (5 % hmotn.) 100% kyseliny octové (CH_3COOH) a poté se doplnil 21,5 g (43 % hmotn.) vody do celkové hmotnosti roztoku 50 g. Tím se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,44 mmol/g.

Krok 2

Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 15 g (cca 71,8 % hmotn.) zásobního roztoku titanu připraveného v kroku 1 a k němu se přidalo 1,2 g (cca 5,7 % hmotn.) 96% etanolu, 1,25 g (cca 6 % hmotn.) PEG a 3,45 g (cca 16,5 % hmotn.) PVP (K90). Na pořadí přidávání PEG a PVP nezáleží. Tato směs se následně promíchávala 3 hodiny a vytvořený roztok se ještě tentýž den
40 dále zpracoval.

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1 (výrobce Pardam). Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 5000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se
45 připravilo 2,6 g prekurzorových vláken s průměrem 3253 ± 982 nm.

1,153 g těchto prekurzorových vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 450 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a amonium bisoxaláto-oxotitanát se přetvořil na TiO_2 . Poté
50 následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,069 g vláken TiO_2 o průměru 1161 ± 289 nm – viz obr. 3, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 2000krát a obr. 4, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 80 000krát.

Příklad 7

Roztok pro zvlákňování a přípravu prekurzorních vláken se připravil ve dvou krocích. V prvním kroku se připravil zásobní roztok titanu s koncentrací titanu 0,6 M stabilizovaný kyselinou octovou. Takto připravený zásobní roztok byl stabilní po několik týdnů. Ve druhém kroku se odebrala část zásobního roztoku a smíchala se s nosným polymerem – v daném případě PVP a PEG.

Krok 1

Příprava zásobního roztoku titanu s koncentrací 0,6M.

Do kádinky o objemu 50 ml kádinky se umístilo 8,2 g (cca 16,4 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($C_4H_{11}NO_{11}Ti$) a 27,3 g (cca 54,6 % hmotn.) 30% technického peroxidu. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku intenzivně červeného čirého roztoku peroxokomplexu (cca 30 minut). Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Takto připravený roztok se převedl do odměrné baňky o objemu 50 ml, kde se k němu přidalo 3 g (6 % hmotn.) 100% kyseliny octové (CH_3COOH) a poté se doplnil 11,5 g (23 % hmotn.) vody do celkové hmotnosti roztoku 50 g. Tím se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,6 mmol/g.

Krok 2

Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 15 g (cca 60,7 % hmotn.) zásobního roztoku titanu připraveného v kroku 1 a k němu se přidalo 5 g (cca 20,2 % hmotn.) 96% etanolu, 3,25 g (cca 13,2 % hmotn.) PEG a 3,45 g (cca 14 % hmotn.) PVP (K90). Na pořadí přidávání PEG a PVP nezáleží. Tato směs se následně promíchávala 3 hodiny a vytvořený roztok se ještě tentýž den dále zpracoval.

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1 (výrobce Pardam). Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 6000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 2,9 g prekurzorních vláken s průměrem 3642 ± 1297 nm.

2,165 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 450 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a amonium bisoxaláto-oxotitanát se přetvořil na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,097 g vláken TiO_2 o průměru 1318 ± 299 nm – viz obr. 5, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 2000krát a obr. 6, na kterém je SEM snímek těchto vláken při zvětšení 100 000krát.

Příklad 8

Roztok pro zvlákňování a přípravu prekurzorních vláken se připravil ve dvou krocích. V prvním kroku se připravil zásobní roztok titanu s koncentrací titanu 0,65 M stabilizovaný kyselinou octovou. Takto připravený zásobní roztok byl stabilní po několik týdnů. Ve druhém kroku se odebrala část zásobního roztoku a smíchala se s nosným polymerem – v daném případě PVP a PEG.

Krok 1

Příprava zásobního roztoku titanu s koncentrací 0,65M.

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 9 g (18 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($C_4H_{11}NO_{11}Ti$) a 27,3 g (54,6 % hmotn.) 30% technického peroxidu. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku intenzivně červeného čirého roztoku peroxokomplexu (cca 30 minut). Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Takto připravený roztok se převedl do odměrné baňky o objemu 50 ml, kde se k němu přidalo 6 g (12 % hmotn.) 100% kyseliny octové (CH_3COOH) a poté se doplnil 7,7 g (15,4 % hmotn.) vody do celkové hmotnosti roztoku 50 g. Tím se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,65 mmol/g.

10 Krok 2

Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 15 g (cca 57,3 % hmotn.) roztoku titanu připraveného v kroku 1 a k němu se přidalo 6,5 g (cca 24,8 % hmotn.) 96% etanolu, 1,25 g (cca 4,8 % hmotn.) PEG a 3,45 g (cca 13,2 % hmotn.) PVP (K90). Na pořadí přidávání PEG a PVP nezáleží. Tato směs se následně promíchávala 3 hodiny a vytvořený roztok se ještě tentýž den dále zpracoval.

Takto připravený roztok pro zvláknění se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvláknění Cyclone G1 (výrobce Pardam). Otáčky zvláknovací hlavy byly nastaveny na 7000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákněním se připravilo 2,4 g prekurzorů vláken s průměrem 4264 ± 1466 nm.

0,998 g těchto prekurzorů vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 450 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a amonium bisoxaláto-oxotitanát se přetvořil na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,062 g vláken TiO_2 o průměru 1345 ± 415 nm.

Příklad 9

Roztok pro zvláknění a přípravu prekurzorů vláken se připravil ve dvou krocích. V prvním kroku se připravil zásobní roztok titanu s koncentrací titanu 0,65 M stabilizovaný kyselinou octovou. Takto připravený zásobní roztok byl stabilní po několik týdnů. Ve druhém kroku se odebrala část zásobního roztoku a smíchala se s nosným polymerem – v daném případě PVP a PEG.

35

Krok 1

Příprava zásobního roztoku titanu s koncentrací 0,65M.

Do kádinky o objemu 50 ml se umístilo 9 g (18 % hmotn.) amonium bisoxaláto-oxotitanátu ($C_4H_{11}NO_{11}Ti$) a 27,3 g (54,6 % hmotn.) 30% technického peroxidu. Takto vytvořená směs se zahřála na teplotu 40 °C a intenzivně se míchala magnetických míchadlem až do vzniku intenzivně červeného čirého roztoku peroxokomplexu (cca 30 minut). Poté se tento roztok nechal volně vychladnout na teplotu místnosti. Takto připravený roztok se převedl do odměrné baňky o objemu 50 ml, kde se k němu přidalo 6 g (12 % hmotn.) 100% kyseliny octové (CH_3COOH) a poté se doplnil 7,7 g (15,4 % hmotn.) vody do celkové hmotnosti roztoku 50 g. Tím se připravil zásobní roztok titanu s molární koncentrací titanu 0,65 mmol/g.

50 Krok 2

Do kádinky o objemu 100 ml se přelilo 15 g (cca 62,8 % hmotn.) roztoku titanu připraveného v kroku 1 a k němu se přidalo 6,5 g (cca 27,2 % hmotn.) 96% etanolu, 0,7 g (cca 2,9 % hmotn.) PEG a 1,7 g (cca 7,1 % hmotn.) PVP (K90). Na pořadí přidávání PEG a PVP nezáleží. Tato směs se následně promíchávala 3 hodiny a vytvořený roztok se ještě tentýž den dále zpracoval.

55

Takto připravený roztok pro zvlákňování se zvláknil na laboratorním zařízení pro odstředivé zvlákňování Cyclone G1 (výrobce Pardam). Otáčky zvlákňovací hlavy byly nastaveny na 4000/min, relativní vlhkost v komoře přístroje byla 15 %, teplota 40 °C. Zvlákňováním se připravilo 1,3 g prekurzorních vláken s průměrem 812 ± 236 nm.

5

0,611 g těchto prekurzorních vláken se následně vložilo do keramického kelímku. V něm se tato vlákna rychlostí 3 °C/min zahřála na teplotu 450 °C a setrvala na ní 60 minut. Přitom se z vláken odstranily všechny organické složky a amonium bisoxaláto-oxotitanát se přetvořil na TiO_2 . Poté následovalo volné chladnutí na teplotu místnosti. Výsledkem bylo 0,036 g vláken TiO_2 o průměru 442 ± 174 nm.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken tvořených krystalickým TiO_2 ,
vyznačující se tím, že se zvlákňováním roztoku pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken,
který obsahuje 5 až 15 % hmotn. bisoxaláto-oxotitanátu, 30 až 40 % hmotn. peroxidu vodíku, 30 až
40 % hmotn. vody, 10 až 25 % hmotn. polyvinylpyrolidonu s molární hmotností 360 000 až
1 300 000 g/mol nebo 8 až 15 % hmotn. polyetylen glykolu s molární hmotností 200 000 až
700 000 g/mol nebo 10 až 20 % hmotn. směsi polyvinylpyrolidonu a polyetylen glykolu v
hmotnostním poměru 2:1 až 5:1 připraví prekurzorní vlákna s průměrem 400 až 5800 nm, a tato
prekurzorní vlákna se při teplotě 450 až 650 °C kalcinují po dobu 45 až 75 minut, za vzniku
submikronových a/nebo mikronových vláken s průměrem 250 až 1850 nm tvořených krystalickým
 TiO_2 .

2. Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken podle nároku 1, vyznačující se
tím, že bisoxaláto-oxotitanát v množství odpovídající koncentraci 0,3 až 0,65 M se smíchá s
peroxidem vodíku, přičemž se takto vytvořená směs ohřeje na teplotu 40 ± 5 °C a promíchává se až
do úplného rozpuštění bisoxaláto-oxotitanátu, za získání zásobního roztoku titanu, poté se k takto
připravenému zásobnímu roztoku titanu přidá polyvinylpyrolidon s molární hmotností 360 000 až
1 300 000 g/mol v množství 10 až 25 % hmotn. výsledného roztoku nebo polyetylen glykol
s molární hmotností 200 000 až 700 000 g/mol v množství 8 až 15 % hmotn. výsledného roztoku
nebo směs polyvinylpyrolidonu a polyetylen glykolu v hmotnostním poměru 2:1 až 4:1 v celkovém
množství 10 až 20 % hmotn. výsledného roztoku, a zbytek do 100 % hmotn. se doplní vodou, takto
vytvořená směs se následně promíchá až do vytvoření homogenního roztoku.

3. Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken podle nároku 2, vyznačující se
tím, že do zásobního roztoku titanu se po jeho připravení nebo během jeho přípravy přidá až 20 %
hmotn. etanolu

4. Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken podle nároku 2 nebo 3,
vyznačující se tím, že do zásobního roztoku titanu se po jeho připravení nebo během jeho přípravy
přidá až 12 % hmotn. kyseliny octové nebo citronové.

5. Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken podle nároku 1, vyznačující se
tím, že roztok pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken se připraví smícháním bisoxaláto-
oxotitanátu v množství 5 až 15 % hmotn. výsledného roztoku, peroxidu v množství 30 až 40 %
hmotn. výsledného roztoku a vody v množství 30 až 40 % hmotn. výsledného roztoku, takto
vytvořená směs se ohřeje na teplotu 40 ± 5 °C přičemž se promíchává až do úplného rozpuštění
bisoxaláto-oxotitanátu, a po jeho úplném rozpuštění se k takto připravenému roztoku přidá
polyvinylpyrolidon s molární hmotností 360 000 až 1 300 000 g/mol v množství 10 až 25 % hmotn.
výsledného roztoku nebo polyetylen glykol s molární hmotností 200 000 až 700 000 g/mol
v množství 8 až 15 % hmotn. výsledného roztoku nebo směs polyvinylpyrolidonu a
polyetylen glykolu v hmotnostním poměru 2:1 až 5:1 v celkovém množství 10 až 20 % hmotn.
výsledného roztoku, a zbytek do 100 % hmotn. se doplní vodou.

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že do roztoku pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken se po jeho připravení nebo během jeho přípravy přidá až 20 % hmotn. etanolu.

5 7. Způsob přípravy submikronových a/nebo mikronových vláken podle nároku 5 nebo 6, **vyznačující se tím**, že do roztoku pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken se po jeho připravení nebo během jeho přípravy přidá až 12 % hmotn. kyseliny octové nebo citronové.

8. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že roztok pro zvlákňování a tvorbu prekurzorních vláken se zvlákňuje odstředivým zvlákňováním.

10

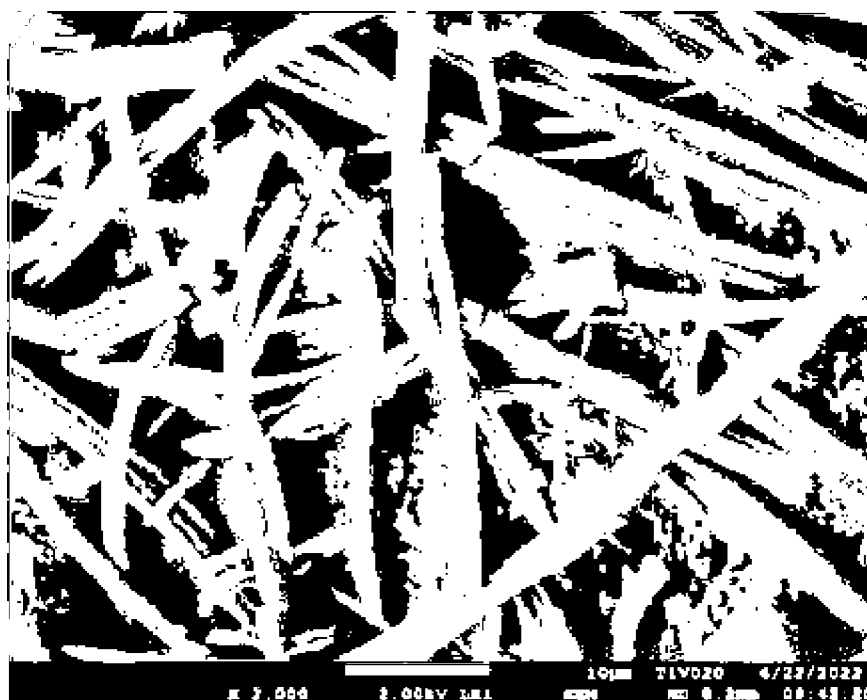
4 výkresy



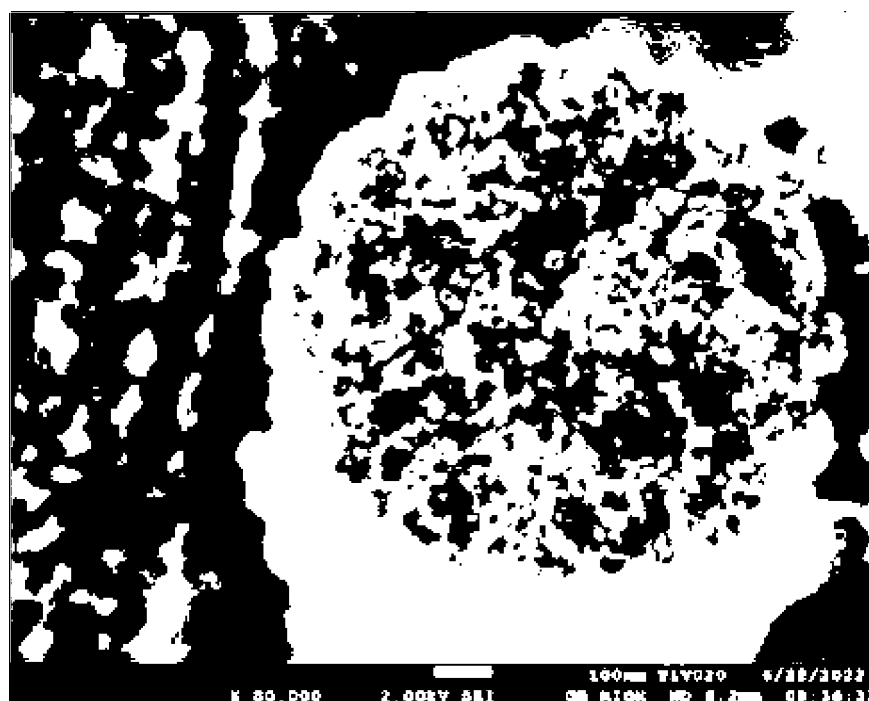
Obr. 1



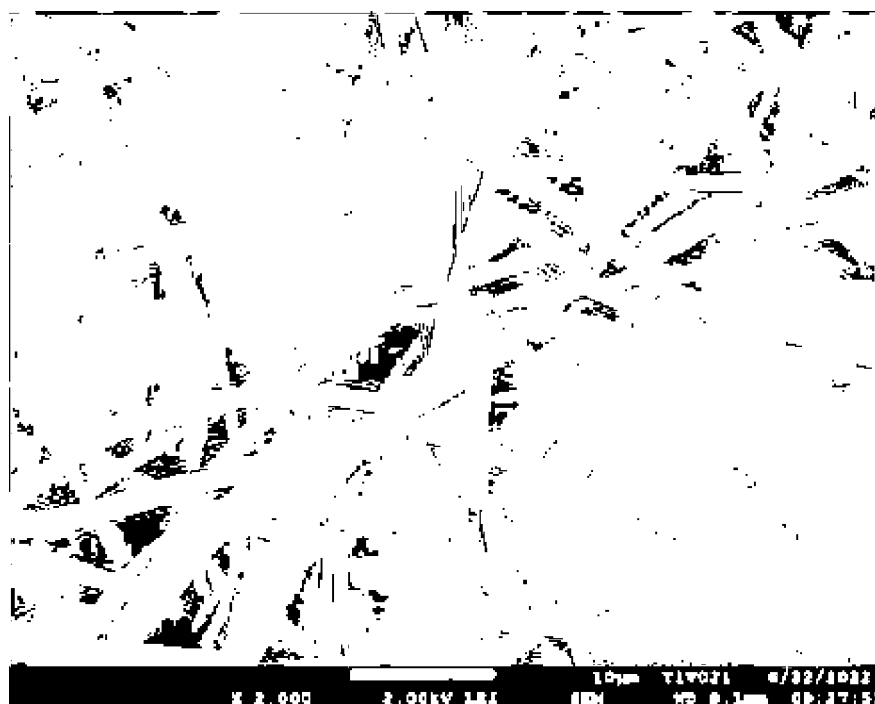
Obr. 2



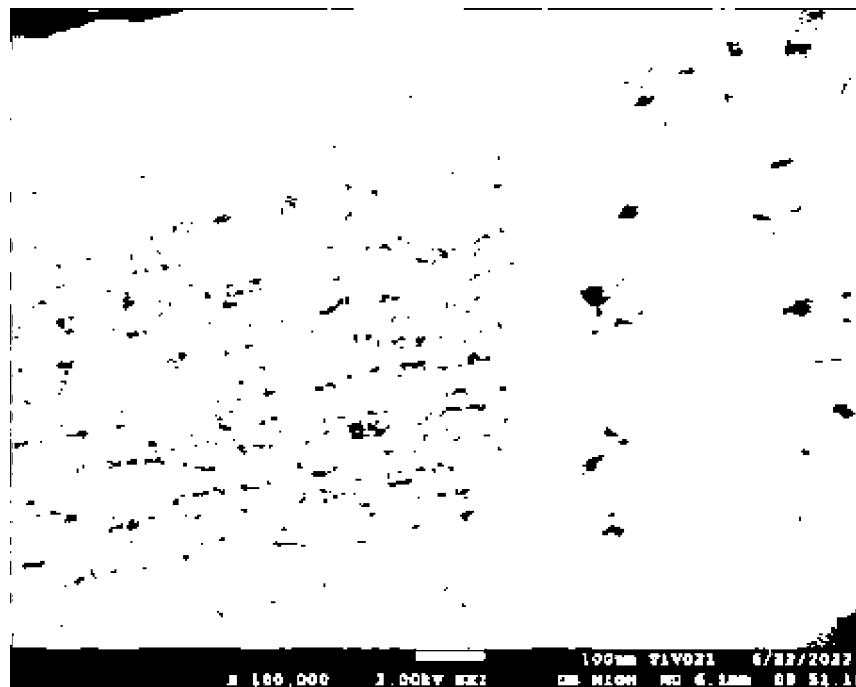
Obr. 3



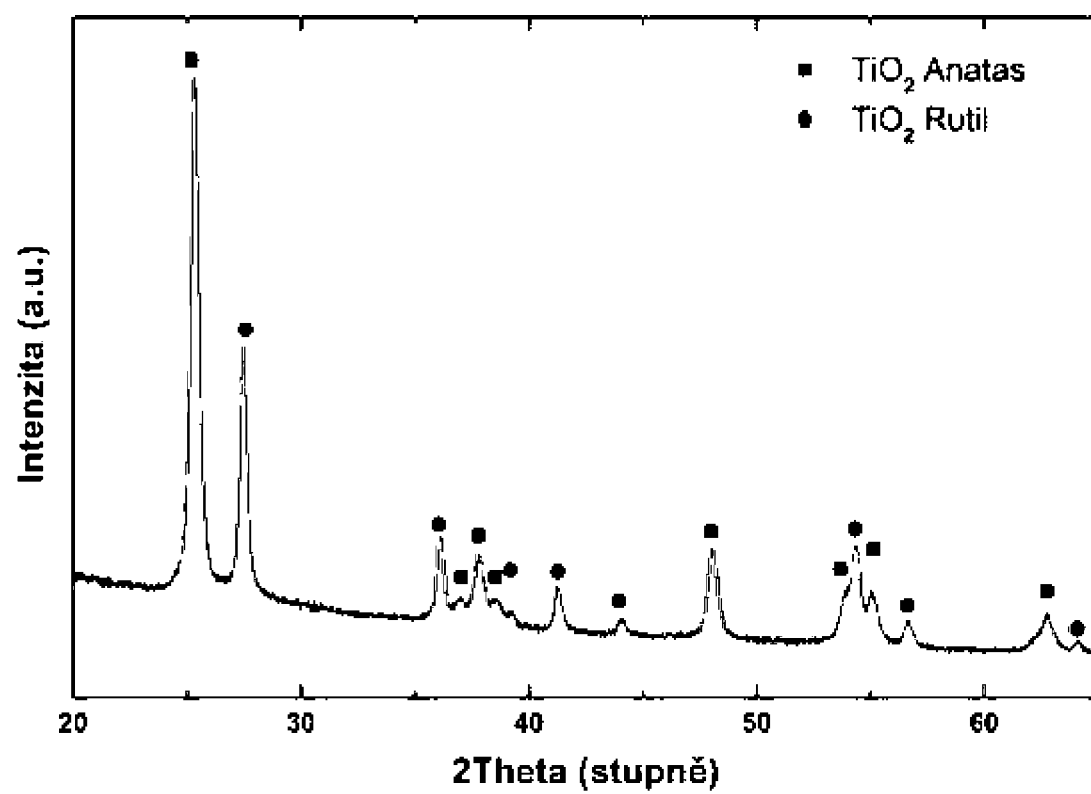
Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7