

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

303 298

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01)
D01D 5/08 (2006.01)
D01D 5/11 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2011-299**
 (22) Přihlášeno: **18.05.2011**
 (40) Zveřejněno: **18.07.2012**
(Věstník č. 29/2012)
 (47) Uděleno: **06.06.2012**
 (24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **18.07.2012**
(Věstník č. 29/2012)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 294274 B; CZ 301271 B; EP 1409775 B; WO 2007111477 A.
 konference "Nanovlákná pro třetí tisíciletí". (Elmarco), zveř. 11. - 12.3. 2009.

(73) Majitel patentu:

Výzkumný ústav potravinářský Praha, v.v.i., Praha 10 -
 Hostivař, CZ

(72) Původce:

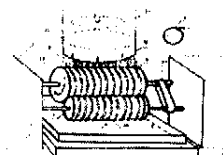
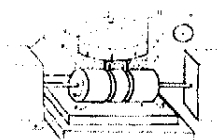
Toman František, Praha 8, CZ
 Beran Miloš, Praha 5, CZ
 Drahorád Josef, Praha 8, CZ

(74) Zástupce:

Ministerstvo zemědělství ČR, Mgr. Hana Jirkalová,
 Těšnov 17, Praha 1, 11705

(54) Název vynálezu:

**Způsob a zařízení pro beztryskovou
 odstředivou výrobu nanovláken a mikrovláken
 s použitím rotujících válců s profilovaným
 povrchem**



(57) Anotace:

Při způsobu beztryskové odstředivé výroby nanovláken a/nebo mikrovláken se vlákna tvoří z tenkého filmu roztoku zvlákněvaného polymeru či taveniny vytvářeného na povrchu válce (1) či soustavy válců (1, 13), rotujících rychlostí alespoň 1000 otáček/minutu. Povrch válce (1) nebo válců (1, 13) je profilován drážkami či výstupky a hrany těchto profilů na povrchu válců (1, 13) zvyšují množství produkovaných vláken, které se shromažďují ve sběrném prostoru nebo se ukládají ve formě netkané textilie. Zařízení sestává alespoň z jednoho rotujícího kovového válce (1) s nejméně jednou obvodovou drážkou (3), který je v těsném kontaktu (4) s hladinou zvlákněvaného roztoku. Zvlákněvaný roztok se nachází v horní vaně (5) po jeho přečerpání čerpadlem (6), kdy horní vana (5) je umístěna v dolní vaně (7), která slouží k zachycování přeplavu zvlákněvaného roztoku. Nad válcem (1) je umístěn sběrný prostor pro vyrobená nanovlákná a mikrovlákná s průměrem 50 až 600 nm, nad kterým je ventilátor (11). V jiném uspořádání zařízení sestává ze soustavy alespoň dvou sousedících válců (1, 13) ve vzájemném kontaktu či v těsné blízkosti. Jeden z válců (1) slouží k nabírání zvlákněvaného roztoku, s jehož hladinou je v těsném kontaktu (4) a přenosu zvlákněvaného roztoku na druhý válec (13) či válce. Povrchy válců (1, 13) jsou profilovány drážkami (3) a výstupky (14) tak, že tyto drážky (3) a výstupky (14) jsou navzájem komplementární a při synchronní rotaci válců (1, 13) do sebe přesně zapadají.

CZ 303298 B6

Způsob a zařízení pro beztryskovou odstředivou výrobu nanovláken a mikrovláken s použitím rotujících válců s profilovaným povrchem

5 Oblast techniky

Vynález se týká nového způsobu a zařízení pro beztryskovou odstředivou výrobu nanovláken a mikrovláken z polymerních roztoků či tavenin s použitím rotujících válců s profilovaným povrchem.

10

Dosavadní stav techniky

Počátky historie nanovláken sahají do konce 19. století a jsou produktem náhody při pokusech s elektrostatickým předením. Jako první nanovláknem byla připravena vlákna uhlíková v roce 15 1889. Nejjednodušší definice nanovláken je, že jde o vlákna o průměru menším než 1000 nm. Některé definice vyžadují např. průměr minimálně pod 100 nm. Význam nanovláken vzrostl až po zavedení do výroby syntetických polymerových vláken ve 20. století a na nich objevené elektrostatické zvlákňování. Od roku 1890 se začalo již s hromadnou výrobou nanovláken v USA, 20 která se rozšířila do Japonska a zejména pak v poslední době do Číny, kde se již používají nanovláknové vrstvy v oděvním průmyslu. Přes dnes již poměrně rozsáhlou výrobu nanovláknenných textilií teoretické práce se v tomto oboru opoždějí za jejich výrobou.

Oblasti využití polymerních nanovláken zahrnují různé druhy filtrací, ochranných roušek a 25 oděvů, solárních článků, baterií a různých senzorů. Mimořádně vysoký poměr plochy k objemu předurčuje nanovláknem pro využití v oblasti katalýzy, včetně imobilizace enzymů, nosiče pro administraci biologicky aktivních látek, zejména léků (cílené doručování a postupné uvolňování) a tkáňového inženýrství (Pokorný, a spol., 2009; Sodomka, 2009). Oblast produkce nanovláken patří v současné době k velmi dynamicky se rozvíjejícím oborům. Česká republika, zejména díky 30 Technické Universitě v Liberci a firmě Elmarco, patří k současné špičce ve vývoji produkce nanovláken elektrostatickým zvlákňováním polymerů. Se vzrůstajícím počtem aplikací nanovláken v různých průmyslových odvětvích existuje poptávka v ČR i zahraničí po strojích pro jejich efektivní produkci.

35 V nedávné době byla vyvinuta celá řada zařízení pro elektrostatické zvlákňování s cílem zvýšit produktivitu nanovláken pro jejich průmyslovou výrobu. Byly popsány různé systémy zahrnující jednotryskové, multitryskové i beztryskové uspořádání. Nevýhodou jedno- a multitryskových systémů je časté ucpávání trysek a často technická náročnost a složitost systémů. Z těchto důvodů byla značná pozornost věnována zejména systémům beztryskovým. U těchto beztryskových sys- 40 témů dochází k vytváření nanovláken přímo na povrchu zvlákňovaných roztoků, které mohou být ve formě tenkého filmu. Yarin a Zussman (2004) použili dvouvrstvý systém s dolní vrstvou tvořenou ferromagnetickou suspenzí a horní vrstvou roztokem zvlákňovaného polymeru. Po aplikaci magnetického pole dochází ke vzniku ostrých vertikálních kuželů ferromagnetické kapaliny, které slouží jako zárodky, ze kterých jsou působením přídavného elektrického pole vytvářena 45 nanovláknem. Vytvořená nanovláknem jsou ukládána na horní elektrodě, podobně jako při standardním uspořádání elektrostatického zvlákňování. Produktivita tohoto systému je však vyšší.

Varabhas a kol. (2008) použili pro generování nanovláken v elektrickém poli otáčející se dutou 50 trubici s porézními stěnami. Liu a He (2008) provzdušňovali roztok zvlákňovaného polymeru s cílem vytvořit vysokou koncentraci malých bublinek na hladině roztoku, kde dochází ke snížení povrchové tenze. Bublínou slouží jako zárodky nanovláken vznikajících působením elektrického pole. Tímto způsobem je možno snížit napětí nezbytné pro produkci nanovláken. Podobnou metodu použili také např. Miloh a kol. (2009) pro zvlákňování ze sféricky zakřivených povrchů. Lukáš a kol. (2008) použili pro indukci tvorby nanovláken v elektrickém poli povrch se specifick-

kou geometrií. Metoda vyvinutá autory Wang a kol. (2009) využívá velmi vysoké napětí (až do 70 kV) pro iniciaci tvorby nanovláken na povrchu drátěné cívky.

5 S cílem zvýšit rychlost produkce nanovláken byla patentována celá řada speciálních systémů elektrostatického zvlákňování bez rotujícího prvku s použitím různě uspořádaných řad trysek (JP 2009174066 (A); US 2008241297; JP 2008274522; CZ 300345 (B6); JP 2008231623 (A); JP 2008179906; US 2007018361 (A1)). Řada patentů byla podána také firmou Panasonic (např. JP 2009209485 (A); JP 2009270225), která je v této oblasti aktivní. Zvlákňovaný materiál je ve většině případů vytlačován tryskami působením zvýšeného tlaku s následnou elektrostatickou
10 explozí v elektrickém poli za vzniku pevných nanovláken, které jsou akumulovány na vhodném elektricky nabitěm kolektoru. Pro usměrňování vzniklých nanovláken do sběrného prostoru může být použit i proud plynu.

15 Vysoce produktivní systém elektrostatického zvlákňování byl navržen skupinou Jirsák a kol. (WO 2005/024101) z Technické university v Liberci, CZ. Jedná se o pomalu rotující válec, částečně ponořený v roztoku zvlákňovaného polymeru. Při otáčení dochází k nanášení určitého množství tohoto roztoku na válec. Výsledkem je souvislý film, ze kterého jsou na svrchní části vytvářeny působením silného elektrického pole tzv. Taylorovy kužele, sloužící jako zárodky nanovláken. Taylorovy kužele jsou vytvářeny blízko vedle sebe po celé délce válce, čímž je
20 dosaženo mnohonásobného zvýšení výrobní kapacity. Než proudy roztoku zvlákňovaného roztoku dosáhnou protější sběrné elektrody, dochází k odpaření rozpouštědla a vzniklá pevná nanovlákná jsou kontinuálně ukládána ve formě tenké netkané textilie na plynule se posunující pás. Stroje s obchodním názvem Nanospider™ jsou vyráběny i využívány firmou Elmarco, sídlící v Liberci, CZ. Tyto stroje patří ke světové špičce v oblasti průmyslové výroby nanovláken elektrostatickým zvlákňováním.
25

Avšak metoda elektrostatického zvlákňování má určité nevýhody. Jednou z těchto nevýhod je relativně malá rychlost tohoto procesu. Výše popsané systémy s použitím různě uspořádaných řad trysek jsou technicky komplikované a nákladné. Elektrostatické zvlákňování je limitováno
30 také nutností aplikace vysokonapěťového elektrického pole.

Kromě elektrostatického zvlákňování byly popsány, patentovány a realizovány také jiné metody výroby nanovláken. Jedná se zejména o metody využívající pro tvorbu nanovláken místo elektrického pole odstředivou sílu nebo proud plynu aplikovaný na trysku, kterou je roztok zvlákňovaného materiálu vytlačován (tzv. „gas jet spinning“). Zvlákňovaný roztok může být také vytlačován z trysek působením vysokého tlaku, bez aplikace odstředivé síly vyvolané rotací.
35

Doposud používané klasické procesy odstředivé výroby vláken mohou být principiálně rozděleny na dva typy. První typ využívá rotující rezervoár vybavený postranními tryskami (např. US 4 937 020), které slouží k extruzi vláken ze zvlákňovaného polymerního roztoku či taveniny a jejich natažení odstředivou silou. Druhý typ využívá rotující, obvykle konický disk, na kterém je odstředivou silou vytvářen tenký film zvlákňovaného roztoku (např. US 2 433 000). K produkci vláken dochází za vhodných podmínek na hraně tohoto rotujícího disku či zvonu. V klasickém uspořádání jsou tímto způsobem zvlákňovány relativně viskózní polymerní roztoky či taveniny na vlákna s průměrem převyšujícím 1 µm.
40
45

Publikace autorů Badrossamay a kol., 2010, popisuje metodu vytváření trojrozměrných nanovláknenných struktur s použitím rychle rotujícího rezervoáru s tryskami pro extruzi nanovláken odstředivou silou bez použití elektrického pole. Morfologie a průměr vytvářených vláken i hustota vláknité sítě vytvořené tímto procesem odstředivého tryskového zvlákňování (tzv. „rotary jet-spinning“) mohou být ovlivňovány zejména velikostí a geometrií trysek, rychlostí rotace a vlastnostmi zvlákňovaného roztoku. Technika je vhodná pro vytváření jednosměrně orientovaných nanovláknenných struktur a může být použitelná i u polymerů nezláknitelných či obtížně zvláknitelných elektrostatickým postupem.
50
55

Podobnou technologii odstředivé produkce nanovláken vyvíjí také společnost FibeRio Technology Corporation (Texas, USA). Patentovaná technologie této firmy, Forcespinning Technology[™], využívá také velmi rychle rotující rezervoár („spinneret“) s tryskami kterými jsou roztok polymeru či tavenina odstředivou silou vytlačovány a stříhovými silami natahovány do formy nanovláken. Průměr nanovláken a jejich homogenita jsou ovlivňovány zejména viskozitou roztoku či taveniny a rychlostí rotace spinneretu. Společnost nabízí výrobky nanovláken Cyclone L-1000S a Cyclone L-1000M pro výzkumné účely na komerční bázi.

Publikace autorů Weitz a kol., 2008, popisuje překvapivě pozorování nanovláken s průměrem pod 25 nm, vytvářených na hraně rychle rotujícího disku v průběhu standardního procesu odstředivého vytváření tenkého filmu viskózního roztoku (tzv. „spincoating“). Tento proces poskytuje atraktivní alternativou elektrostatickému zvlákňování, protože umožňuje efektivní, jednoduchou a beztryskovou výrobu nanovláken z celé řady polymerních roztoků.

Několik postupů odstředivé výroby nanovláken bylo také patentováno i komerčně realizováno. Jedná se však zatím spíše o pilotní experimentální projekty. Americká patentová přihláška US PA 20080242171 popisuje beztryskový způsob produkce nanovláken zvlákňováním tavenin či polymerních roztoků na rotujícím distribučním disku, který může být i ve tvaru zvonu. Ke zvlákňování se používají taveniny či polymerní roztoky s relativně nižší viskozitou, v rozsahu 1 až 100 kP, které na disku tvoří velmi tenké filmy a výsledkem jsou nanovlákná s průměrem podstatně nižším než 0,5 μm , vytvářená na hraně rotujícího disku. Ke snížení viskozity zvlákňovaných roztoků na požadovanou úroveň může být použita hydrolýza, jiný druh štěpení či přidávek plasticizerů. V alternativním uspořádání může být systém vedle rotujícího distribučního disku vybaven ještě pomocným statickým diskem, který stříhovými silami napomáhá vytvořit tenký a homogenní film na vnitřním povrchu rotujícího distribučního disku. Distribuční a pomocný statický disk jsou zahřívány bezkontaktním tepelným zdrojem, např. infračerveným zářičem, na teplotu vyšší než teplota tání zvlákňovaného materiálu.

Patent WO 2009/079523 popisuje výrobu nanovláken s použitím plochého velmi rychle rotujícího disku, který může být ve střední části prohlouben. Tato prohloubená centrální část disku může sloužit jako rezervoár, do kterého je kontinuálně přiváděn zvlákňovaný roztok, který vytváří tenký film na povrchu rotujícího disku. K tvorbě nanovláken dochází na hraně rotujícího disku.

Patent WO 2009/079523 popisuje výrobu nanovláken zvlákňováním roztoků polymerů na povrchu plochého disku rotujícího vysokou rychlostí, na který je tento roztok aplikován. Popsáno bylo také využití odstředivého zvonu z aplikátorů laků a barev (Martin Dauner, ITV Denkendorf, Německo).

Patentová přihláška US Patent Application 20080136054 popisuje rotující universální systém sestávající z talířů, umožňujících různá variabilní uspořádání vytvářející různé štěrby, kanálky a/nebo žlábků vyústějící na povrchu systému, ze kterých je zvlákňovaný roztok či tavenina čerpaná do vnitřního prostoru systému, extrudována odstředivou silou ve formě nano- či mikrovláken.

Byly popsány i různé kombinace odstředivé síly a elektrického pole. Obvykle se jedná opět o rotující spinneret, avšak v kombinaci s elektrickým polem, které napomáhá vytváření nanovláken (JP 2009191403 (A); KR 100780346 (B1); WO 2005/042813 (A1)). Některé patentů založených na tomto principu bylo opět patentováno firmou Panasonic (WO 2008/142845 (A1); JP 2009228168 (A); JP 2009/097113 (A); US 2010072674).

Postup a zařízení pro výrobu nanovláken proudem plynu na trysce, kterou je roztok zvlákňovaného materiálu vytlačován (tzv. „gas jet spinning“) popisují např. patenty HK 1070673 (A1); WO 2006/116014 (A2); WO 002207 (A2).

Podstata vynálezu

5 Zlepšení dosavadního stavu umožňuje způsob pro beztryskovou odstředivou výrobu nanovláken a mikrovláken s použitím rotujících válců s profilovaným povrchem, podle vynálezu, jehož pod-
 10 stata spočívá v tom, že vlákna se tvoří z tenkého filmu roztoku zvláknňovaného polymeru či taveniny vytvářeného na povrchu válce či soustavy válců, rotujících rychlostí alespoň 1000 otáček/-
 minutu, přičemž povrch válce nebo válců je profilován drážkami či výstupky a hrany těchto
 15 profilů na povrchu válců zvyšují množství produkovaných vláken, které se shromažďují ve sběr-
 ném prostoru nebo se ukládají ve formě netkané textilie.

Způsob podle vynálezu je charakterizován tím, že vzniklá nanovlákná a mikrovlákná mají průměr
 50 až 600 nm.

15 Zařízení pro beztryskovou odstředivou výrobu nanovláken a mikrovláken s použitím rotujících
 válců s profilovaným povrchem je také podstatou vynálezu, která spočívá v tom, že zařízení ses-
 tává alespoň z jednoho rotujícího kovového válce s nejméně jednou obvodovou drážkou, který je
 v těsném kontaktu s hladinou zvláknňovaného roztoku, přičemž zvláknňovaný roztok se nachází
 20 v horní vaně po jeho přečerpání čerpadlem, kdy horní vana je umístěna v dolní vaně, která slouží
 k zachycování přeplavu zvláknňovaného roztoku, přičemž nad válcem je umístěn sběrný prostor
 pro vyrobená nanovlákná a mikrovlákná, nad kterým je ventilátor.

Zařízení podle vynálezu je charakterizováno tím, že obvodové drážky mají tvar písmene U
 25 a/nebo V a jsou orientovány po obvodu válce nebo se šroubovitě otáčejí kolem osy válce.

Zařízení podle vynálezu je dále charakterizováno tím, že nanovlákná či mikrovlákná jsou nasá-
 vána do komínku a sbírána ve formě husté jemné vaty na síto, nad kterým je umístěn ventilátor.

30 Zařízení podle vynálezu je také charakterizováno tím, že kovový válec je vytvořen z nerezů a síto
 je drátěné.

Zařízení podle vynálezu je též charakterizováno tím, že ventilátor je vrtulový a komínek je vytvo-
 řen z hliníkové fólie.

35 Zařízení podle vynálezu je dále charakterizováno tím, že obsahuje soustavu alespoň dvou sou-
 osých válců ve vzájemném kontaktu či v těsné blízkosti s mezerou mezi válci 0,1 až 1 mm, při-
 čemž jeden z válců slouží k nabírání zvláknňovaného roztoku, s jehož hladinou je v těsném kon-
 taktu a přenosu zvláknňovaného roztoku na druhý válec a povrchy válců jsou profilovány drážka-
 40 mi a výstupky tak, že tyto drážky a výstupky jsou navzájem komplementární a při synchronní
 rotaci válců do sebe přesně zapadají.

Zařízení podle vynálezu je ještě charakterizováno tím, že horní vana je indukčně zahřívána a celé
 zařízení je infračerveně ohříváno.

45 Principem řešení je nanášení roztoku zvláknňovacího polymeru či taveniny na povrch velmi rychle
 rotujícího válce či soustavy válců, které mohou, ale nemusí být v přímém vzájemném kontaktu,
 přičemž povrch tohoto válce či válců je profilován drážkami či výstupky a hrany těchto profilů na
 povrchu válců přispívají ke zvýšení množství produkovaných vláken. Ve výhodném provedení se
 50 může jednat o systém obvodově orientovaných drážek nebo drážek šroubovitě se otáčejících
 kolem osy válce. Mechanismem zvýšení produktivity je zrychlení pohybu filmu kapaliny po stě-
 nách těchto drážek. Důsledkem je vyšší hustota vytvářených nanovláken a mikrovláken na hra-
 nách těchto profilů. Profilováním válce dochází také ke zvětšení celkové plochy jeho povrchu,
 což zvyšuje produkční rychlosti. V jiném výhodném provedení se může jednat o dva či více rotu-
 55 jící souosé válce ve vzájemném kontaktu či v těsné blízkosti s povrchy profilovanými drážkami a
 výstupky takovým způsobem, aby tyto profily byly navzájem komplementární a při synchronní

- rotaci do sebe přesně zapadaly, podobně jako když závit šroubu zapadá do závitů matice. Jeden z válců v soustavě slouží primárně pro nanášení či nabírání roztoku zvlákněvaného polymeru nebo taveniny a přenášení tohoto materiálu na válec či válce sousedící. Tímto způsobem lze docílit rovnoměrný přenos materiálu na celou plochu sousedícího sekundárního válce či válců, včetně vnitřku drážek. Výsledkem tohoto řešení je snížení počtu defektů zejména kapek, ve vlá-
 5 kenné síti a snížení průměru vláken, vzhledem k možnosti vytváření tenkých povrchových filmů na povrchu tohoto sekundárního válce či válců. Rychlost rotace válců či válců může být v rozsahu 1000 až 100 000 otáček/minutu. Po vytvoření tenkého filmu zvlákněvaného viskózního roztoku na povrchu rychle rotujícího válce dochází k oddělování nanovláken a mikrovláken z tohoto filmu působením tzv. Raleigh–Taylorovy nestability, vznikající důsledkem protichůdné-
 10 ho působení odstředivé síly a síly indukované zakřivením povrchu, kterou lze popsat s pomocí Laplaceovy–Youngovy rovnice. Průměr vznikajících vláken může být při vhodně zvolených podmínkách nižší než 250 nm, běžně jsou zaznamenávána vlákna s průměrem nižším než 50 nm.
- 15 Zvlákněvaný roztok či tavenina mohou být na válec nanášeny různým způsobem. Rotující válec může být například v kontaktu s hladinou roztoku zvlákněvaného polymeru či taveniny. V jiném provedení může být použita soustava rotujících souosých válců, z nichž jeden z nich je v kontaktu s hladinou roztoku zvlákněvaného polymeru či taveniny a přenáší je na sekundární s ním sousedící válec či válce, které mohou být s ním v kontaktu či v jeho těsné blízkosti a slouží
 20 k produkci mikro– či nanovláken. Jinou variantou je použití přepážky z různých materiálů, která je v těsném kontaktu s rotujícím válcem. Zvlákněvaný roztok je přiváděn čerpadlem do místa kontaktu této přepážky s rotujícím válcem. K nanášení roztoků či tavenin na válec může být použit také nástřík ve formě aerosolu nebo jiné způsoby zde nepopsané.
- 25 Hlavními faktory ovlivňujícími rychlost produkce nano– či mikrovláken jsou obvodová rychlost válce, způsob profilování válce, fyzikálně–chemické vlastnosti zvlákněvacího roztoku, fyzikálně–chemické vlastnosti povrchu válce, způsob nanášení zvlákněvaného roztoku na válec a celková plocha válce.
- 30 Celý systém, včetně rotujícího válce či válců, může být zahříván vhodným tepelným zdrojem, např. bezkontaktním infračerveným zářičem, na vyšší teplotu, aby umožňoval také zvlákněvání tavenin.
- 35 Sběr nano– či mikrovláken může být realizován některým z dříve popsanych způsobů ve formě souvislé vrstvy, tzv. netkané textilie či ve formě připomínající jemnou vatu. Produkováná nano–vlákna či mikrovlákná mohou být z výrobního zařízení odsávána s použitím podtlaku nebo směřována do sběrného prostoru proudem vzduchu či jiného plynu. Pro sběr nanovláken či mikrovláken může být použito také elektrické pole a vyrobená vlákna mohou být akumulována na elektricky nabitěm kolektoru. Jinou možností je sběr nano– či mikrovláken ve formě souvislé vrstvy
 40 na plynule se pohybujícím pásu.
- Polymery zvláknitelné s použitím předkládaného technického řešení zahrnují termoplastické materiály, jako jsou polyolefiny, včetně polyetylenů a jeho kopolymerů, polypropylenů a jeho kopolymerů; polyestery a jejich kopolymery, včetně polyethyltereftalátu, biopolyesterů, polymerů na bázi termotropních kapalných krystalů a kopolyesterů PET; polyamidy, včetně nylonů; polyaramidy; polykarbonáty; akrylové a metakrylové pryskyřice; polymery na bázi polystyrenu a jeho kopolymerů; estery a další deriváty celulózy; termoplastické celulózy; pryskyřice na bázi akrylonitril–butadien–styrenu (ABS); acetaly; chlorované polyetery; fluoropolymery, včetně polychlorotrifluoroetylenů (CTFE), fluorovaného etylen–propylenů (FEP) a polyvinylidenfluoridu (PVDF); vinyl; biodegradovatelné polymery, polymery obsahující biologické složky (tzv. „bio–based polymers“); biopolymery přírodního původu a různé nanokompozity.

Mezi zvláknitelné polymery přírodního původu patří např. zelenina, kolagen, chitin, chitosan, alginát sodný, guarová guma, ϵ –polylysin, poly– γ –glutamová kyselina, celulóza s různými stupni

viskozity, škrob, polyhydroxyalkonáty, agar, nebo agaróza a různé chemické deriváty, kopolymery a kompozitní směsi výše zmíněných biopolymerů.

5 Pro usnadnění zvláknování některých biopolymerů je často využíván polyvinylalkohol (dále PVA), polyetylen oxid (PEO) a detergenty akceptovatelné pro potravinářské a medicínské využití (např. Tween). PVA je rozpustný ve vodě, je biodegradovatelný a použitelný pro potravinářské a medicínské aplikace. Zvláknování může být prováděno z vodných roztoků. Kromě organických či anorganických kyselin nejsou používány žádné další chemikálie.

10 Výše zmíněné polymery a jejich deriváty mohou být zvláknovány v různých kombinacích a s různými přísadami. Je-li to vyžadováno, vyrobená nano- a mikroválka polymerů mohou být enzymově, v případě bílkovin např. transglutaminázou, radiačně nebo chemicky síťována s cílem zvýšení jejich mechanické pevnosti a omezení rozpustnosti. Kromě toho mohou být vyrobená nanoválka modifikována jinými fyzikálně-chemickými postupy s cílem změnit jejich vlastnosti požadovaným způsobem.

Předkládané technické řešení může být využito i pro výrobu určitých anorganických nano- či mikroválků, například nanoválků TiN s použitím postupu inspirovaném patentem společnosti ELMARCO (WO 2009/135446 (A2)). Podle tohoto postupu je organický polymer, konkrétně polyvinylpyrrolidon ve směsi s alkoxidem titaničitým v alkoholickém rozpouštědle s chelatačním činidlem s přísadkou koncentrované kyseliny chlorovodíkové elektrostaticky zvlákněn za vzniku směsných organicko/anorganických nanoválků. Tato nanoválka jsou za vhodných podmínek podrobena teplotě v rozmezí 350 až 800 °C za vzniku nanoválků TiO₂, která jsou žhánána v proudu čpavku při teplotě 400 až 900 °C za vzniku nanoválků TiN.

25 Popsané řešení může být za vhodných podmínek použito i pro produkci nano- či mikročástic.

Způsob podle vynálezu má následující výhody v porovnání s doposud používanými způsoby výroby nanoválků:

- 30 – zatímco elektrostatické zvláknování je limitováno nutností aplikace vysokonapětového elektrického pole a relativně nízkou rychlostí produkce, předkládané technické řešení nabízí jednoduché, levné a trvanlivé zařízení, snadné na údržbu, s malým počtem operačních parametrů a s výbornou reprodukovatelností
- významné zvýšení rychlosti produkce vláken oproti postupům elektrostatického zvláknování
- 35 – zvýšení rychlosti produkce vláken oproti již popsaným postupům beztryskového odstředivého zvláknování s použitím rotujícího disku či zvonu, vzhledem k významnému zvětšení plochy, ze které jsou vlákna generována
- vzhledem k tomu, že ve většině případů odpadá nutnost použití silně koncentrovaných roztoků organických nebo anorganických kyselin či organických rozpouštědel, mohou být vyrobená nano- či mikroválka biopolymerů v dalším kroku síťována i s použitím enzymů
- 40 – enzymy či další biologicky aktivní látky nebo jiné molekuly labilní v silně kyselém prostředí, mohou být přidávány přímo do roztoků zvláknovaných polymerů
- technické řešení je mimořádně vhodné pro výrobu nano- či mikroválků pro potravinářské či medicínské využití, protože umožňuje zvláknování vodných roztoků polymerů bez extrémních
- 45 – odpadá nutnost častého čištění a obnovování trysek, které se často ucpávají vzhledem k velmi malému průměru a mají nízkou životnost vzhledem k rychlé korozi.

50 Principem způsobu podle vynálezu je nanášení roztoku zvláknovaného polymeru či taveniny na povrch velmi rychle rotujícího válce, či soustavy válců, které mohou, ale nemusí, být v přímém vzájemném kontaktu, přičemž povrch tohoto válce či válců je různým způsobem profilován drážkami a výstupky a hrany těchto profilů na povrchu válců přispívají ke zvýšení množství produkovaných vláken. Po vytvoření tenkého filmu zvláknovaného viskózního roztoku na povrchu válce

5 dochází k oddělování nanovláken a mikrovláken z tohoto filmu působením tzv. Reigh–Taylorovy nestability, vznikající důsledkem protichůdného působení odstředivé síly indukované zakřivením povrchu, kterou lze popsat s pomocí Laplaceovy–Youngovy rovnice. Profilování povrchu válce přispívá ke zvýšení produktivity výroby nanovláken a mikrovláken zrychlením pohybu filmu kapaliny po stěnách různě tvarovaných a uspořádaných drážek či výstupků odstředivou silou. Důsledkem je vyšší hustota vytvářených nanovláken a mikrovláken na hranách těchto drážek. Profilováním válce dochází také ke zvětšení celkové plochy povrchu válce.

10 Ve výhodném provedení se může jednat o systém obvodově orientovaných drážek nebo drážek šroubovitě se otáčejících kolem osy válce. Mechanismem zvýšení produktivity je zrychlení pohybu filmu kapaliny po stěnách těchto drážek. Důsledkem je vyšší hustota vytvářených nanovláken a mikrovláken na hranách těchto profilů a vyšší rychlost jejich produkce.

15 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 (viz Obr. 1)

20 Válec 1 z nerezové oceli o průměru 5 cm a široký 2 cm se dvěma vyfrézovanými obvodovými drážkami 3 ve tvaru písmene U, hlubokými i širokými 3 mm, roztáčený pohonnou jednotkou 2 s elektromotorem, rotuje rychlostí 25 000 otáček/min. a nabírá zvlákňovaný roztok z hladiny, se kterou je v těsném kontaktu 4. Zvlákňovaný roztok je v horní vaně 5, kam se kontinuálně přivádí čerpadlem 6, udržován na konstantní hladině s použitím přepadu. Přepadávající roztok se zachy-
25 cuje v dolní vaně 7, umístěné níže. Přebytek zvlákňovaného roztoku je čerpadlem 6 recyklován, takže nedochází k jeho ztrátám. Zvlákňovaný roztok obsahuje 20 % hmotn./hmotn. roztok PVA (Sloviol R, FICHEMA) ve vodě, hodnota pH není upravována. Nanovlákná 8 se tvoří odstředivou silou z tenkého filmu vytvářeného na povrchu válce 1. Zvýšená hustota nanovláken 8 je nad hranami obvodových drážek 3. Nanovlákná 8 se nasávají do komínku 9 z hliníkové fólie a sbírají se na drátěné síto 10, nad kterým je umístěn vrtulový ventilátor 11. Výsledkem je homogenní
30 hustá vrstva nanovláken 8 s průměrem v rozsahu 50 až 500 nm, strukturou připomínající velmi jemnou vatu. Produktivita je přibližně 10 g.h⁻¹ PVA.

35 Příklad 2 (viz Obr. 2)

Váleček 1 z nerezové oceli o průměru 2 cm a široký 3 cm s řadou 11 obvodových vyfrézovaných výstupků 14 ve tvaru písmene obráceného V, vysokých i širokých 1 mm, rotuje synchronně s druhým válečkem 13 z nerezové oceli stejné šířky, ale s dvojnásobným průměrem s řadou 11 obvodových drážek 3 ve tvaru písmene V, do kterých přesně zapadají výstupky 14 z válečku 1.
40 Rychlost rotace je 20 000 otáček/min. Válečky 1 a 13 spojuje řemenice 12 v sousém uspořádání v těsné blízkosti, mezera mezi nimi je přibližně 0,5 mm. Váleček 1 nebo 13 je poháněn pohonnou jednotkou 2 s elektromotorem. Váleček 1 s výstupky 14 nabírá roztok zvlákňovaného polymeru z hladiny, se kterou je v těsném kontaktu 4. Váleček 13 s drážkami 3 je umístěn výš tak, že jeho spodní obrysová hrana je v úhlu přibližně 45° od místa kontaktu nerezového válce 1 s kontaktem
45 4 na hladině, po směru rotace, takže slouží také jako bariéra pro odclonění kapiček roztoku zvlákňovaného polymeru, vznikajících ve větší míře při nabírání roztoku válcem 1 z hladiny. Zvlákňovaný roztok je v horní vaně 5, kam je kontinuálně přiváděn čerpadlem 6, udržován na konstantní hladině s použitím případu. Přepadávající roztok se zachycuje v dolní vaně 7. Přebytek zvlákňovaného roztoku se čerpadlem 6 recykluje, takže nedochází k jeho ztrátám. Zvlákňovaný roztok obsahuje 10 % hmotn./hmotn. želatiny z vepřové kůže, typ A (Sigma) ve vodném roztoku kyseliny octové, s hodnotou pH 3,5. Nanovlákná 8 se tvoří odstředivou silou z tenkého filmu vytvářeného na povrchu válců 1 a 13. Zvýšená hustota nanovláken 8 je nad hranami profilova-
50 ných povrchů válců 1 a 13. Podmínky jsou optimalizovány s cílem minimalizovat defekty – kapičky nebo díry v nanovláknenné síti. Nanovlákná 8 se nasávají do komínku 9 z hliníkové fólie

a sbírají na přepážku 10 tvořenou netkanou textilií, nad kterou je umístěn vrtulový ventilátor 11. Výsledkem je homogenní hustá vrstva nanovláken 8 s průměrem v rozsahu 50 až 400 nm, strukturou připomínající velmi jemnou vatu. Produktivita je 15 g.h⁻¹ želatiny.

Příklad 3 (viz Obr. 1)

Váleček 1 z nerezové oceli o průměru 5 cm a široký 2 cm, se dvěma vyfrézovanými obvodovými drážkami 3 ve tvaru písmene U, hlubokými i širokými 3 mm, se roztáčí pohonnou jednotkou 2 s elektromotorem a rotuje rychlostí 30 000 otáček/min. Horní vana 5 pod válcem 1 je naplněna taveninou polyhydroxyalkanoátu (PHA, výrobce Nanjing Huichem Co., Ltd., Čína). Celé zařízení, včetně válce 1, se ohřívá infračervenými zářiči na teplotu minimálně 240 °C. Horní vana 5 pod válcem 1 se navíc vyhřívá s použitím indukčního ohřevu. Hladina taveniny je udržována konstantní postupnými přídávky granulí PHA. Válec 1 nabírá taveninu z hladiny, se kterou byl v těsném kontaktu 4. Přepadávající tavenina se zachycuje v dolní vaně 7, umístěné níže pod horní vanou 5, která je menší než dolní vana 7. Přebytek taveniny se čerpadlem 6 recykluje, takže nedochází k jejím ztrátám. Nanovlákná 8 se tvoří odstředivou silou z tenkého filmu vytvářeného na povrchu válce 1. Zvýšená hustota nanovláken 8 je nad hranami obvodových drážek 3. Podmínky jsou optimalizovány s cílem minimalizovat defekty – kapičky nebo díry v nanovláknenné síti. Nanovlákná 8 se nasávají do komínku 9 z hliníkové fólie a sbírají se na přepážku 10 tvořenou netkanou textilií, nad kterou se umístí vrtulový ventilátor 11. Výsledkem je homogenní hustá vrstva nanovláken 8 a mikrovláken s průměrem v rozsahu 75 až 600 nm, strukturou připomínající velmi jemnou vatu.

Průmyslová využitelnost

Oblasti využití polymerních nanovláken zahrnují různé druhy filtrací, ochranných roušek a oděvů, solárních článků, bakterií a různých senzorů a sorbentů. Mimořádně vysoký poměr plochy k objemu předurčuje nanovlákná pro využití v oblasti katalýzy, včetně imobilizace enzymů.

Vzhledem k tomu, že ve většině případů odpadá nutnost použití silně koncentrovaných roztoků organických nebo anorganických kyselin či organických rozpouštědel, jako u elektrostatického zvlákňování, je navrhované technické řešení mimořádně vhodné pro výrobu nanovláken pro potravinářské či medicínské aplikace. Neutrální či mírně kyselé hodnoty pH zvlákňovaných roztoků umožňuje také přímou aplikaci enzymů nebo dalších biologicky aktivních či jiných v kyselém prostředí labilních molekul, do zvlákňovaného roztoku. Medicínské využití nanovláken zahrnuje například oblast přípravy biodegradovatelných implantátů pro kultivaci buněk pro tkáňové inženýrství nebo výroby hojivých krytů ran a spálenin. Nanovlákná, zejména biopolymerní, mohou být také použita pro výrobu nosičů pro sublinguální, bukalní, transdermální či gastrointestinální přenos biologicky aktivních látek, jak léků, tak doplňků stravy nového typu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob pro beztryskovou odstředivou výrobu nanovláken a mikrovláken s použitím rotujících válců s profilovaným povrchem, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že vlákna se tvoří z tenkého filmu roztoku zvlákňovaného polymeru či taveniny vytvářeného na povrchu válce (1) či soustavy válců (1, 13), rotujících rychlostí alespoň 1000 otáček/minutu, přičemž povrch válce (1) nebo válců (1, 13) je profilován drážkami či výstupky a hrany těchto profilů na povrchu válců (1, 13) zvyšují množství produkovaných vláken, které se shromažďují ve sběrném prostoru nebo se ukládají ve formě netkané textilie.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vzniklá nanovlákná a mikrovlákna mají průměr 50 až 600 nm.

5 3. Zařízení pro beztryskovou odstředivou výrobu nanovláken a mikrovláken s použitím rotujících válců s profilovaným povrchem podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že sestává alespoň z jednoho rotujícího kovového válce (1) s nejméně jednou obvodovou drážkou (3), který je v těsném kontaktu (4) s hladinou zvlákňovaného roztoku, přičemž zvlákňovaný roztok se nachází v horní vaně (5) po jeho přečerpání čerpadlem (6), kdy horní vana (5) je umístěna v dolní
10 vaně (7), která slouží k zachycování přepadu zvlákňovaného roztoku, přičemž nad válcem (1) je umístěn sběrný prostor pro vyrobená nanovlákná a mikrovlákna, nad kterým je ventilátor (11).

15 4. Zařízení podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že obvodové drážky (3) mají tvar písmene U a/nebo V a jsou orientovány po obvodu válce (1) nebo se šroubovitě otáčejí kolem osy válce (1).

20 5. Zařízení podle nároků 3 a 4, **vyznačující se tím**, že nanovlákná (8) jsou nasávána do komínku (9) a sbírána ve formě husté jemné vaty na síto (10), nad kterým je umístěn ventilátor (11).

25 6. Zařízení podle nároků 3 až 5, **vyznačující se tím**, že kovový válec (1) je vytvořen z nerezů a síto (10) je drátěné.

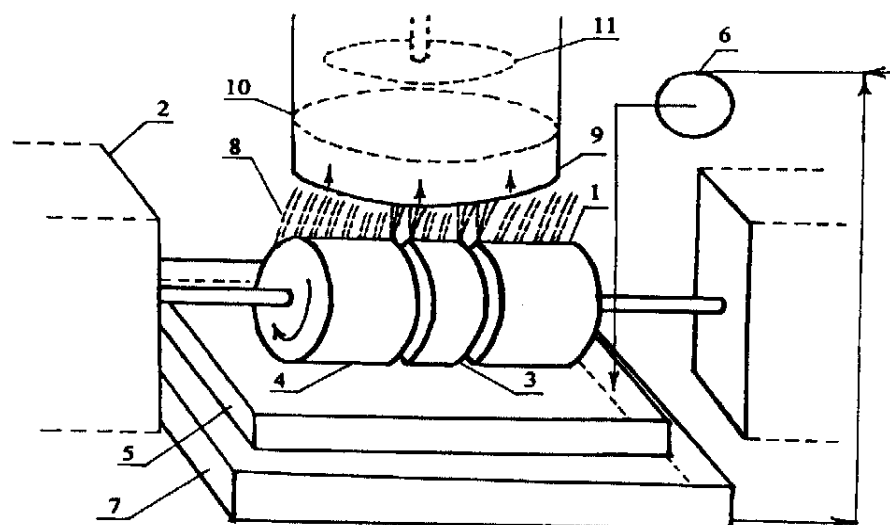
30 7. Zařízení podle nároků 3 až 6, **vyznačující se tím**, že ventilátor (11) je vrtulový.

35 8. Zařízení podle nároků 3 až 7, **vyznačující se tím**, že komínek (9) je vytvořen z hliníkové fólie.

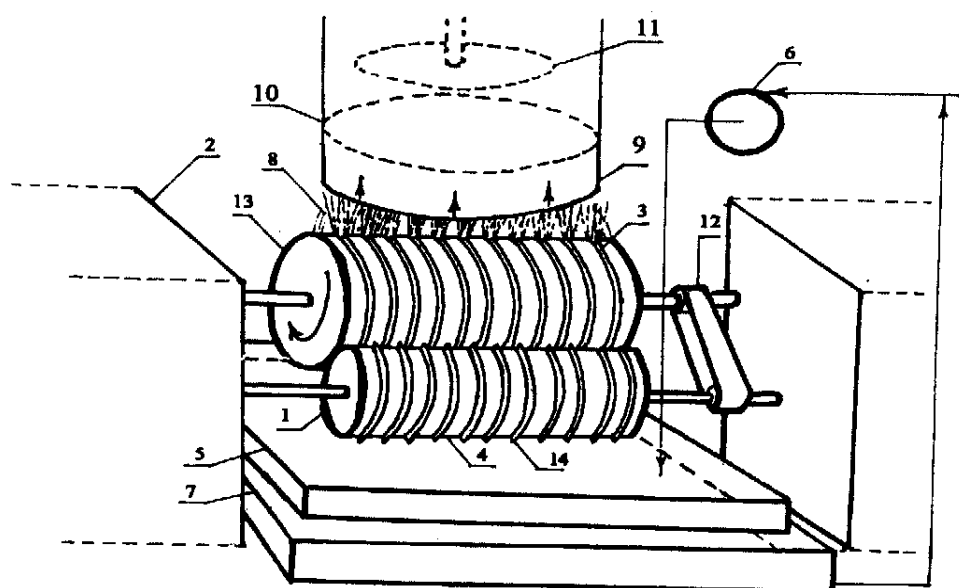
40 9. Zařízení podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že obsahuje soustavu alespoň dvou sousedících válců (1, 13) ve vzájemném kontaktu či v těsné blízkosti, přičemž jeden z válců (1) slouží k nabírání zvlákňovaného roztoku, s jehož hladinou je v těsném kontaktu (4) a přenosu zvlákňovaného roztoku na druhý válec (13) či válce a povrchy válců (1, 13) jsou profilovány drážkami (3) a výstupky (14) tak, že tyto drážky (3) a výstupky (14) jsou navzájem komplementární a při synchronní rotaci válců (1, 13) do sebe přesně zapadají.

45 10. Zařízení podle nároků 3 až 9, **vyznačující se tím**, že horní vana (5) je indukčně zahřívána a celé zařízení je ohříváno infračerveným zářením.

l výkres



Obr. 1



Obr. 2

Konec dokumentu