

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

308 167

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

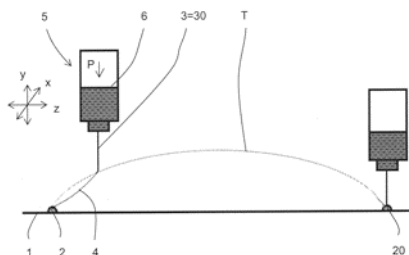
(21) Číslo přihlášky: **2014-920**
(22) Přihlášeno: **17.12.2014**
(40) Zveřejněno: **10.08.2016**
(Věstník č. 32/2016)
(47) Uděleno: **27.12.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **05.02.2020**
(Věstník č. 6/2020)

D01D 5/00 (2006.01)
D04H 1/74 (2006.01)
D01F 6/14 (2006.01)
D01F 6/22 (2006.01)
D01F 6/36 (2006.01)
D01F 6/70 (2006.01)
D01F 6/84 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 5/00 (2011.01)
D04H 1/42 (2012.01)

(56) Relevantní dokumenty:
WO 2007090102 A; WO 2012078472 A; WO 2014046669 A; WO 2014189780 A; CN 102134787 A.

(73) Majitel patentu:
Technická univerzita v Liberci, Liberec 1, CZ
(72) Původce:
Ing. Lukáš Stanislav, Liberec, CZ
Ing. Jana Bajáková, Hodonín, CZ
prof. RNDr. David Lukáš, CSc., Liberec, CZ
Ing. Jiří Chaloupek, Ph.D., Liberec, CZ
Kateřina Pilařová, Ústí nad Labem, CZ
Ing. Věra Jenčová, Ph.D., Liberec 6, CZ
Mgr. Jana Horáková, Jablonné v Podještědí, CZ
(74) Zástupce:
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář,
Zábrdovická 11, 615 00 Brno

způsob výroby lineárního, plošného nebo prostorového útvaru s polymerními vlákny o průměru 100 nm až 10 μm , která se tímto způsobem vytváří a současně se ukládají v požadovaném směru a vzájemné orientaci v prostoru nebo ploše.



(54) Název vynálezu:
Způsob výroby polymerních vláken o průměru 100 nm až 10 μm , a způsob výroby lineárního, plošného nebo prostorového útvaru obsahujícího tato polymerní vlákna

(57) Anotace:
Popisuje se způsob výroby polymerních vláken o průměru 100 nm až 10 μm , při kterém se na povrchu podkladu (1) vytvoří kapka (2) roztoku nebo taveniny polymeru o objemu alespoň 0,001 μl , během jejího vytváření nebo po něm se do ní ponoří konec alespoň jednoho podlouhlého zvlákňovacího prvku (3), na jehož povrchu a/nebo v jehož dutině se zachytí část roztoku nebo taveniny polymeru z této kapky (2), načež se tento zvlákňovací prvek (3) pohybem manipulátoru, na kterém je uložený, a/nebo pohybem podkladu (1) přesune k jinému místu stejného nebo jiného podkladu (1). Roztok nebo tavenina polymeru na jeho povrchu a/nebo v jeho dutině přitom díky viskozitě a povrchovému napětí zůstává během tohoto pohybu propojená vláknem (4) roztoku nebo taveniny polymeru, jehož průměr se při pohybu zvlákňovacího prvku (3) a/nebo podkladu (1) zmenšuje, a toto vlákno (4) se při následném kontaktu konce zvlákňovacího prvku (3) s povrchem podkladu (2) ukotví, čímž se na povrchu podkladu (2) uloží polymerní vlákno o průměru 100 nm až 10 μm . Popisuje se také

Způsob výroby polymerních vláken o průměru 100 nm až 10 μm, a způsob výroby lineárního, plošného nebo prostorového útvaru obsahujícího tato polymerní vlákna

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby polymerních vláken o průměru 100 nm až 10 μm.

10 Vynález se dále týká také způsobu výroby lineárních, plošných a prostorových útvarů obsahujících polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μm.

Dosavadní stav techniky

15 Typickým produktem všech dosud známých způsobů pro výrobu polymerních nanovláken, tj. vláken o průměru cca 100 až 1000 nm elektrostatickým zvlákňováním roztoků nebo tavenin polymerů využívajících statické jehlové zvlákňovací elektrody (trysky, kapiláry, apod.) nebo pohyblivé hladinové zvlákňovací elektrody (rotující válec – viz např. CZ 299549, ve směru své délky nebo po kruhové dráze se pohybující struna – viz např. CZ 299549 a CZ 300345, rotující
20 spirála, disk apod.), případně odstředivým zvlákňováním, kdy je roztok nebo tavenina polymeru vytlačován/vytlačována odstředivou silou z otvorů vytvořených v plášti rotujícího tělesa ve tvaru disku (viz např. DE 102005048939) nebo válce (viz např. JP 2008127726), je plošná vrstva náhodně uložených a vzájemně propletených polymerních nanovláken. Ta má sice v kombinaci s
25 dalšími podpurnými či krycími vrstvami celou řadu využití, zejména v oblasti filtrace a hygienických prostředků, avšak pro mnoho dalších oblastí a aplikací, jako např. tkáňové inženýrství, regenerativní medicína apod. je využitelná pouze omezeně. Tyto aplikace totiž principiálně vyžadují spíše samostatné plošné nebo prostorové nanovláknenné útvary se specifickou vnitřní strukturou a s polymerními nanovláknny, případně i vlákny větších průměrů, orientovanými v požadovaném směru/směrech, určujícím/určujících požadovaný směr/směry
30 růstu buněk, resp. buněčné kolonizace tohoto útvaru.

I když bylo pro orientaci polymerních nanovláken během jejich výroby a případně během jejich ukládání na podklad navrženo několik postupů založených na použití proudu vzduchu/plynu (viz
35 např. US 6308509 s ukládáním polymerních nanovláken na vláknenné jádro v odsávané trubici, nebo US 2005008776 s usměrněním polymerních nanovláken proudem vzduchu ihned po jejich vzniku), nebo střídavého elektrického napětí (viz např. US 2004013819, resp. analogický patent US 335999, nebo WO 2008106381 s využitím specificky tvarovaného kolektoru, na který se polymerní nanovláknna ukládají, nebo US 2004061253 s využitím pomocných kruhových elektrod sloužících k zúžení a usměrnění proudu polymerních nanovláken vycházejícího ze zvlákňovací
40 elektrody tvořené tryskou), žádný z nich není v praxi použitelný, neboť jak se ukazuje při praktickém testování, k orientaci polymerních nanovláken dochází jen v omezené míře a vnitřní struktura vytvářených útvarů . je i nadále spíše náhodná a neuspořádaná.

45 Cílem vynálezu je navrhnout způsob výroby polymerních nanovláken, případně i polymerních mikrovláken o průměru až 10 μm, který by umožňoval co největší míru orientace (izotropie) jednotlivých vláken, a vytváření lineárních, plošných a prostorových útvarů obsahujících tato polymerní vlákna s požadovanou orientací s předem určeným umístěním.

50 Podstata vynálezu

Cíle vynálezu se dosáhne způsobem výroby polymerních vláken o průměru 100 nm až 10 μm, který spočívá vtom, že na povrchu podkladu se vytvoří kapka roztoku nebo taveniny polymeru o objemu alespoň 0,001 μl, přičemž během jejího vytváření nebo po něm se do ní ponoří konec
55 alespoň jednoho podlouhlého zvlákňovacího prvku. Přitom se na jeho povrchu a/nebo v jeho

dutině zachytí část roztoku nebo taveniny polymeru, načež se tento zvlákňovací prvek pohybem manipulátoru, na kterém je uložený, a/nebo pohybem podkladu přesune k jinému místu stejného nebo jiného podkladu, přičemž roztok nebo tavenina polymeru na jeho povrchu a/nebo v jeho dutině zůstává během tohoto pohybu díky své viskozitě a povrchovému napětí propojený/propojená vláknem, jehož průměr se při pohybu zvlákňovacího prvku a/nebo podkladu zmenšuje, s kapkou roztoku nebo taveniny na povrchu podkladu. Při následném kontaktu konce zvlákňovacího prvku s povrchem podkladu se toto vlákno ukotví. Tímto způsobem se vytvoří a na povrchu uloží polymerní vlákno o průměru 100 nm až 10 μm s požadovanou délkou a orientací.

Kapka roztoku nebo taveniny polymeru se přitom na povrchu podkladu může vytvořit např. nanesením roztoku nebo taveniny polymeru prostřednictvím nanášecího zařízení nebo manuálně, nanesením roztoku nebo taveniny polymeru na povrchu a/nebo v dutině zvlákňovacího prvku, nebo vytlačením roztoku nebo taveniny polymeru ze zásobníku roztoku nebo taveniny polymeru přes dutinu dutého zvlákňovacího prvku. Ve výhodné variantě provedení je přitom dutý zvlákňovací prvek uložen na kartuši a jeho dutina je propojená s vnitřním prostorem této kartuše s uloženým roztokem nebo taveninou polymeru.

Vhodným dutým zvlákňovacím prvkem je dutá kónická jehla, jejíž výstupní otvor má průměr 0,1 až 1,2 mm, nebo trubička s vnějším průměrem 0,1 až 1,5 mm. Lze však použít i tyčinku tohoto průměru.

Ve výhodné variantě provádění způsobu podle vynálezu zůstává podklad statický a pohybuje se pouze zvlákňovací prvek, a to s výhodou po obloukové trajektorii, přičemž dosahuje maximální rychlosti 1 až 100 m/min. V případě potřeby však může být jeho rychlost i vyšší.

Při zvlákňování některých polymerů, např. polykaprolaktonu apod. je výhodné, pokud se přesun zvlákňovacího prvku před kontaktem s povrchem podkladu zastaví, a pokračuje po alespoň částečném ztuhnutí vlákna. Tím se dosáhne menšího průměru vytvářeného vlákna, neboť do něj již není dodáván další materiál z výchozí kapky.

Pro ukotvení konce vlákna na povrchu podkladu se s výhodou použije koncová kapka roztoku nebo taveniny polymeru, neboť v takovém případě je jeho ukotvení jistější, a materiál koncové kapky se navíc může použít pro vytvoření dalších vláken. Koncová kapka přitom může být uložena na stejném nebo odlišeném podkladu než výchozí kapka roztoku nebo taveniny polymeru.

Při použití dutého zvlákňovacího prvku se koncová kapka s výhodou vytvoří vytlačením alespoň 0,001 μl roztoku nebo taveniny polymeru z vnitřního prostoru tohoto zvlákňovacího prvku.

Pro vytvoření vhodné materiálové struktury vlákna je výhodné, pokud se vytvářené vlákno stimuluje elektrickým proudem, kdy se na zvlákňovací prvek a na elektricky vodivý podklad přivádí vysoké stejnosměrné napětí libovolné polarity. Přitom dochází k ovlivnění konformace makromolekul polymeru, a vytvářené vlákno díky tomu dosahuje výrazně lepší geometrické i mechanické vlastnosti.

Vhodným polymerem pro vytváření vláken o průměru 100 nm až 10 μm je pak zejména polyvinylalkohol (PVA), polyvinyl butyral (PVB), polystyren (PS), poly(metyl metakrylát) (PMMA), polykaprolakton (PCL), polyuretan (PU), modifikovaná varianta některého z nich, nebo libovolná směs nebo kopolymer alespoň dvou z nich.

Cíle vynálezu se dále dosáhne také způsobem výroby lineárního nebo plošného útvaru obsahujícího polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μm , jehož podstata spoívá vtom, že polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μm vytvářena způsobem podle vynálezu se na

povrchu jednoho nebo více podkladů ukládají vedle sebe a/nebo na sebe v požadované vzájemné orientaci, čímž se vytváří lineární útvar nebo plošný útvar.

5 Kromě toho se cíle vynálezu dosáhne také způsobem výroby plošného nebo prostorového útvaru obsahujícího polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m, při kterém se polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m vytvářená způsobem podle opakovaně ukládají paralelně a/nebo různoběžně, načež nebo přičemž se stejným způsobem ze stejného nebo odlišného materiálu vytváří polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m, která se ukládají na ně se stejnou nebo jinou orientací.

10 Pro případné další zpracování takto vytvořených útvarů nebo jejich sejmutí z podkladu je výhodné, pokud se jednotlivá polymerní vlákna svým koncem ukotvují na jiném podkladu, než na kterém je uložena výchozí kapka roztoku nebo taveniny polymeru, ze které se tato vlákna vytváří.

15 Při výrobě prostorového útvaru je možné polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m ukládat na prostorově tvarovaný podklad, přičemž tato vlákna a jimi tvořená struktura kopírují/kopíruje alespoň částečně jeho tvar.

20

Objasnění výkresů

Na přiložených výkresech je na obr. 1 schematicky znázorněn princip způsobu výroby polymerních vláken o průměru 100 nm až 10 μ m podle vynálezu, na obr. 2 princip jiné varianty tohoto způsobu, obr. 3 SEM snímek lineárního útvaru obsahujícího polymerní nanovlákná vytvořená způsobem podle vynálezu při zvětšení 480x, na obr. 4 SEM snímek tohoto lineárního útvaru při zvětšení 1000x, na obr. 5 SEM snímek tohoto lineárního útvaru při zvětšení 3000x, na obr. 6 SEM snímek tohoto lineárního útvaru při zvětšení 5000x, na obr. 7 SEM snímek lineárního útvaru obsahujícího polymerní nanovlákná vytvořená způsobem podle vynálezu s dodatečně uděleným zákrutem při zvětšení 500x, na obr. 8 SEM snímek plošného útvaru obsahujícího paralelně uspořádaná polymerní nanovlákná vytvořená způsobem podle vynálezu při zvětšení 500x, na obr. 9 SEM snímek plošného útvaru obsahujícího mřížkou navzájem kolmo uložených polymerních nanovláken vytvořených způsobem podle vynálezu při zvětšení 500x, na obr. 10 SEM snímek plošného útvaru obsahujícího mřížku křížících se polymerních nanovláken vytvořených způsobem podle vynálezu osazených živými buňkami při zvětšení 25x, na obr. 11 SEM snímek plošného útvaru obsahujícího mřížku navzájem kolmo uložených polymerních nanovláken vytvořených způsobem podle vynálezu, osazeného živými buňkami při zvětšení 100x, na obr. 12 SEM snímek plošného útvaru obsahujícího mřížku křížících se polymerních nanovláken vytvořených způsobem podle vynálezu, osazeného živými buňkami při zvětšení 200x, na obr. 13 snímek plošného útvaru z obr. 12 z fluorescenčního mikroskopu, a na obr. 14 SEM snímek plošného útvaru obsahujícího mřížku křížících se nanovláken dvou polymerů vytvořených způsobem podle vynálezu.

Příklady uskutečnění vynálezu

Způsob výroby polymerních vláken o průměru 100 nm až 10 μ m podle vynálezu je založen na využití viskozity roztoku nebo taveniny polymeru a jeho, resp. jejích mezimolekulárních sil k „vytahování“ jednotlivých vláken z kapky/kapek roztoku nebo taveniny polymeru uložené/uložených na přílnavém podkladu. Princip tohoto způsobu bude dále vysvětlen s přihlédnutím k obr. 1 a obr. 2. Při tomto způsobu se na povrchu přílnavého podkladu 1 nejprve vytvoří kapka 2 roztoku nebo taveniny polymeru, o objemu s výhodou 0,001 až 4,2 μ l, případně i větším, do které se během jejího vytváření nebo po něm jedním svým koncem ponoří podlouhlý zvlákňovací prvek 3 ve tvaru (kónické) jehly, trubičky nebo tyčinky, jejíž konec, je tvořen rovnou plochou, hrotem, zešíkmením nebo zaoblením atd. Průměr tohoto zvlákňovacího

55

prostředku 3 v části, která se ponořuje do kapky 2 roztoku nebo taveniny polymeru je zpravidla 0,1 až 1,5 mm.

5 Tento zvlákňovací prvek 3 je přitom s výhodou uložen na neznázorněném manipulátoru, který je schopný pohybu alespoň ve dvou osách – vertikálně kolmo k podkladu 1 (šipka y) a horizontálně po délce jednoho z rozměrů podkladu ± (šipka z) a s výhodou i horizontálně po délce druhého z jeho rozměrů (šipka x), případně libovolně šikmo. Kterýkoliv z těchto pohybů manipulátoru však může být nahrazen nebo doplněn příslušným pohybem podkladu 1. Kromě toho je pro vytváření složitějších, např. prostorových útvarů z polymerních vláken dále výhodné, pokud je 10 manipulátor, nebo jeho část s uloženým zvlákňovacím prvkem 3, schopen rotace kolem alespoň jedné osy.

Pohybem tohoto manipulátoru se pak zvlákňovací prvek 3 vytáhne z kapky 2 roztoku nebo taveniny polymeru a po trajektorii T, která má na obr. 1 výhodný obloukový tvar, avšak obecně 15 může mít libovolný jiný tvar (a např. v případě, kdy je podklad 1 vhodně tvarovaný, nebo kdy se zvlákňovací prvek 3 pohybuje mezi dvěma v prostoru vhodně uspořádanými podklady 1 může být trajektorie přímočará), se přesune v požadovaném směru a zvolenou, třeba i proměnnou, rychlostí do požadované vzdálenosti od kapky 2 roztoku nebo taveniny polymeru, kde se opět přivede do kontaktu s povrchem podkladu 1. Při ponoření zvlákňovacího prvku 3 do kapky 2 20 ulpívá na jeho povrchu a/nebo v jeho dutině určité malé množství roztoku nebo taveniny polymeru, které zůstává v důsledku viskozity a povrchového napětí tohoto materiálu po celou dobu pohybu zvlákňovacího prvku 3 propojeno s výchozí kapkou 2 tenkým vláknem 4 tohoto materiálu, a jehož přirozeně malý průměr se s jeho délkou (resp. s délkou dráhy zvlákňovacího prvku 3) ještě dále zmenšuje. Tímto způsobem se postupně vytváří samostatné polymerní vlákno 25 požadovaného průměru, délky a orientace. Při následném kontaktu zvlákňovacího prvku 3 s povrchem podkladu 1 se toto vlákno 4 ukončí a svým druhým koncem se ukotví na povrchu podkladu 1 (svým prvním koncem je ukotveno ve výchozí kapce 2). Díky velkému povrchu a intenzivnímu odparu rozpouštědla (způsobeném zejména narůstajícím kapilárním tlakem uvnitř 30 dlouženého vlákna) poměrně rychle tuhne, přičemž je výhodné, pokud zcela zatuhne právě v okamžiku ukotvení svého druhého konce, nebo rychle po něm. Při zvlákňování některých polymerů, např. polykaprolaktonu, je naopak výhodné, pokud se pohyb zvlákňovacího prvku 3 po trajektorii T na určitý okamžik (jednotky až desítky vteřin) zastaví, a dále pokračuje až po 35 částečném zatuhnutí vytvářeného vlákna 4. Při následném dodlužování tohoto vlákna 4 se pak dosáhne jeho menšího průměru, neboť do něj již není dodáván další materiál z výchozí kapky 2.

Po vytvoření polymerního vlákna a jeho ukotvení na povrchu podkladu 1 se zvlákňovací prvek 3 vrací zpět k výchozí kapce 2 roztoku nebo taveniny polymeru, aby ponořením do ní nabral na svůj povrch materiál pro vytažení dalšího vlákna 4. Tento proces se pak stejným způsobem 40 opakuje až do vytvoření požadovaného počtu vláken nebo požadovaného lineárního, plošného nebo prostorového útvaru. Přitom je výhodné, pokud se v místě ukotvení druhého konce vytvářených vláken 4 na povrchu podkladu 1 vytvoří koncová kapka 20 roztoku nebo taveniny polymeru, takže jednotlivá vlákna 4 se vytváří nebo mohou vytvářet i během vratné fáze pohybu zvlákňovacího prvku 3. Tímto způsobem lze na povrchu podkladu 1 vytvořit v podstatě libovolné množství výchozích a/nebo koncových kapek 2, 20 roztoku nebo taveniny polymeru/polymerů, a 45 jedním nebo více stejnými nebo různými zvlákňovacími prvky 3 mezi nimi vytvářet v podstatě libovolnou plošnou strukturu vláken o průměru 100 nm až 10 μm jednoho nebo více polymerů. Každá kapka 2, 20 přitom může sloužit současně jako koncová, tj. k ukotvení konce vlákna 4 vytvořeného v předchozím kroku, a současně jako zdroj materiálu pro následně vytvářené vlákno 4, a naopak.

50 Po zpracování předem daného množství roztoku nebo taveniny polymeru z výchozí kapky 2 a/nebo koncové kapky 20, nebo po zatuhnutí výchozí kapky 2 a/nebo koncové kapky 20, se na povrchu podkladu 1 stejným způsobem vytvoří nová výchozí kapka 2, nebo nová koncová kapka 20. Tato kapka/kapky 2, 20 se na povrchu podkladu 1 může vytvořit např. neznázorněným 55 dávkovacím zařízením s nuceným nebo samovolným pohybem roztoku nebo taveniny polymeru,

manuálně, nebo tak, že se požadované množství roztoku nebo taveniny polymeru na povrch podkladu 1 nanese zvlákňovacím prvkem 3, který se předtím ponoří do roztoku nebo taveniny polymeru uloženého/uložené v neznázorněném zásobníku na podkladu 1 nebo mimo něj.

- 5 Ve variantě způsobu výroby polymerních vláken podle vynálezu znázorněné na obr. 2 je roztok nebo tavenina polymeru uložený/uložená ve vnitřním prostoru kartuše 5, který je rozdělený pístem 6 nebo membránou na dvě části, z nichž jedna je propojená s dutinou dutého podlouhlého zvlákňovacího prvku 3, kterým je v této variantě s výhodou dutá kónická jehla (tj. kapilára) 30, avšak lze použít libovolný jiný dutý zvlákňovací prvek 3, a druhá je propojená se zdrojem
10 tlakového média (plynu, s výhodou vzduchu, nebo kapaliny), nebo je píst 6 nebo membrána v neznázorněné variantě provedení spřažen/spřažena s mechanickým pohonem. Kvůli setrvačnému působení je v první variantě výhodné, pokud je zdroj tlakového média uložen na nepohyblivé části zařízení pro vytváření polymerních vláken. Kartuše 5 je uložena na neznázorněném manipulátoru, který je schopný pohybu alespoň ve dvou osách – vertikálně kolmo k podkladu 1
15 (šipka y) a horizontálně po délce jednoho z rozměrů podkladu 1 (šipka z) a s výhodou i horizontálně po délce druhého z jeho rozměrů (šipka x), případně libovolně šikmo. Kterýkoliv z těchto pohybů manipulátoru však může být nahrazen nebo doplněn příslušným pohybem podkladu 1. Kromě toho je pro vytváření složitějších, např. prostorových útvarů z polymerních vláken dále výhodné, pokud je manipulátor, nebo jeho část s uloženým zvlákňovacím prvkem 3,
20 schopen rotace kolem alespoň jedné osy.

Dutá kónická jehla 30 je přitom s výhodou vytvořená z elektricky vodivého materiálu (může však být vytvořena i z elektricky nevodivého materiálu) a její výstupní otvor má průměr 0,1 až 1,2 mm.

- 25 Při tomto způsobu výroby polymerních vláken se pohybem manipulátoru přiblíží hrot duté kónické jehly 30 k povrchu podkladu 1 nebo se uvede do kontaktu s ním, načež se impulzem tlakového média (např. plynu nebo kapaliny) na opačné straně pístu 6 nebo membrány kartuše 5 nebo působením neznázorněného mechanického pohonu (viz šipka P) protlačí dutinou kónické
30 jehly 30 požadované množství roztoku nebo taveniny polymeru (s výhodou 0,001 až 4,2 μ l, případně více), čímž se na povrchu podkladu 1 vytvoří kapka 2 tohoto materiálu. Po jejím vytvoření se dutá kónická jehla 30 prostřednictvím manipulátoru přesune po trajektorii T, která má na obr. 2 výhodný obloukový tvar, avšak obecně může mít libovolný jiný tvar, v požadovaném směru do požadované vzdálenosti od kapky 2 roztoku nebo taveniny polymeru,
35 kde se opět přivede do kontaktu s podkladem 1. Přitom se výše popsáním způsobem vytváří samostatné polymerní vlákno 4 požadovaného průměru, délky a orientace. To se při následném kontaktu duté kónické jehly 30 s povrchem podkladu 1 ukončí a ukotví. Poté se dutá kónická jehla 30 prostřednictvím manipulátoru vrací zpět k výchozí kapce 2 roztoku nebo taveniny polymeru, aby kontaktem s ní nebo ponořením do ní nabrala na svůj hrot materiál pro vytažení
40 dalšího vlákna 4, což se opakuje až do vytvoření požadovaného počtu vláken nebo požadovaného lineárního, plošného nebo prostorového útvaru.

- Také v této variantě se může pro dosažení menších průměrů vytvářených vláken 4 použít výše popsaného dodlužování, kdy se pohyb duté kónické jehly 30 po trajektorii T na určitý okamžik
45 jednotky až desítky vteřin) zastaví, přičemž dojde k částečnému zatuhnutí vytvářeného vlákna 4.

- V jiné, neznázorněné variantě provedení lze pohyb pístu 6 nebo membrány v kartuši 5 nahradit využitím kapilárních sil, kdy je v dutině kónické jehly 30 podélně uložen podlouhlý vodící prvek (např. (nano)drátek z wolframu), který z ní vystupuje minimálně o hodnotu jejího poloměru, a
50 který tvoří vedení roztoku nebo taveniny polymeru, přičemž přirozeně rozděluje roztok nebo taveninu polymeru do kapiček, a to dokonce o menším objemu a s větší přesností, než dutá kónická jehla 30.

- Použití kartuše 5, která se pohybuje společně s dutou kónickou jehlou 30, umožňuje při ukotvení
55 druhého konce vytvářeného polymerního vlákna 4 vytvořit koncovou kapku 20 roztoku nebo

taveniny polymeru, která slouží pro bezpečné ukotvení konce tohoto vlákna na povrchu podkladu 1, a případně i jako zásoba materiálu pro vytvoření dalšího polymerního vlákna/vláken 4. Vlákno 4 vytvořené následně z materiálu koncové kapky 20 pak může být s vláknem vytvořeným v předchozím zdvihu duté kónické jehly 30 paralelní nebo vůči němu může být uspořádáno libovolným jiným požadovaným způsobem. Dutá kónická jehla 30 se tak může prostřednictvím manipulátoru vratně pohybovat mezi dvěma případně více body na povrchu podkladu 1, přičemž alespoň na jednom z nich je uložena výchozí kapka 2 nebo koncová kapka 20 roztoku/taveniny polymeru, a vytvářet mezi nimi libovolnou vláknennou strukturu s paralelními nebo pod libovolným úhlem uspořádanými, případně se křížícími vlákny různých polymerů a/nebo průměrů a/nebo délek.

Produktivitu lze v případě potřeby zvýšit zvětšením počtu dutých kónických jehel 30 nebo jiných podlouhlých zvlákňovacích prvků 3. Alespoň některé z dutých kónických jehel přitom mohou mít společný manipulátor, resp. pohonné ústrojí, a případně i kartuši 5. Pokud mají různé duté kónické jehly 30 různé kartuše 2 nebo jsou propojené s různými oddíly jedné kartuše 5, a/nebo pokud mají různé rozměry a/nebo tvar svého hrotu a/nebo výstupního otvoru, je možné souběžně vytvářet vlákna různých polymerů a/nebo parametrů, např. průměrů.

Pohyb manipulátoru, ve všech výše popsaných variantách, probíhá s výhodou po obloukové trajektorii 1, která má ve své počáteční a koncové fázi směr normály k povrchu podkladu 1. Manipulátor se přitom v počáteční fázi svého pohybu pohybuje se zrychlením a v koncové fázi svého pohybu se zpomalí, přičemž dosahuje nejvyšší rychlosti 1 až 100 m/min, případně vyšší.

Parametry vytvářených polymerních vláken jsou pak dány vlastnostmi zvlákňovaného materiálu a rychlostí pohybu zvlákňovacího prvku 3, přičemž při vhodné volbě těchto parametrů lze s použitím jednoho typu a velikosti zvlákňovacího prvku 3 vyrábět polymerní vlákna s délkou v řádu desetin milimetrů až jednotek metrů, a s průměrem od 100 nm do 10 μ m.

Tímto způsobem lze na povrchu plošného podkladu/podkladů 1 vyrábět lineární nebo plošné útvary s požadovanou orientací jednotlivých polymerních vláken (přičemž jednotlivá vlákna se ukládají vedle sebe s požadovanou vzájemnou orientací a případně i na sebe), a vrstvením těchto lineárních a/nebo plošných útvarů, případně s využitím prostorově tvarovaného podkladu 1 nebo více, v prostoru vůči sobě vhodně uložených podkladů 1, i prostorové útvary. Tyto útvary vyrobené z biologicky kompatibilního a případně i biologicky degradabilního polymeru (např. polykaprolaktonu – PCL apod.) pak mají využití zejména jako tzv. „scaffolds“, resp. nosiče pro osazení živými buňkami v oblasti tkáňového inženýrství a regenerativní medicíny, kdy orientace jejich vláken, resp. jejich mezivláknenných prostorů představuje směr přednostního ukládání, resp. růstu buněk, což umožňuje vyrábět např. funkční náhrady různých tkání s požadovanou orientací buněk, jako jsou například svalové, šlachové, nebo neuronové tkáně apod. Takto vytvořené útvary lze případným dalším mechanickým zpracováním dále upravovat, např. překládat, svinovat apod., lineární útvary pak např. zakrucovat do podoby příze (viz např. obr. 7), atd.

Vhodným polymerem pro výrobu polymerních vláken způsobem podle vynálezu v kterékoliv jeho variantě, je zejména polymer s relativní molekulovou hmotností blízkou nebo rovnou 90 000, přičemž lze použít i polymer s relativní molekulovou hmotností alespoň 45 000. Polymery zvláknitelnými tímto způsobem jsou například polyvinyl alkohol (PVA), polyvinyl butyral (PVB), polystyren (PS), poly(metyl metakrylát) (PMMA), polykaprolakton (PCL), polyuretan (PU), apod. Zvlákněna může být i vhodná směs těchto polymerů nebo kopolymer alespoň dvou z nich, případně modifikovaná varianta některého z nich. Pro výrobu útvarů určených pro lékařské využití je pak podmínkou využití biologicky kompatibilních a případně i biologicky degradabilních polymerů schválených pro lékařské použití. Do roztoku nebo taveniny polymeru se přitom může přidat alespoň jedna vhodná látka nebo její prekurzor, která se během vytváření vlákna 4 inkorporuje/zabudovává do jeho struktury, a poskytuje mu vhodné

mechanické parametry (např. zvyšuje jeho pevnost, otěruvzdornost apod.), nebo mu propůjčuje speciální vlastnosti (např. antimikrobiální vlastnosti apod.).

5 Daný polymer, případně směs polymerů se pro vytvoření taveniny roztaví. Pro vytvoření roztoku se rozpustí v příslušném rozpouštědle, přičemž pokud se rozpustí v organickém rozpouštědle (například chloroformu), tak se toto rozpouštědlo s výhodou stabilizuje vhodnou látkou (například etanolem).

10 Během vytváření polymerních vláken způsobem podle vynálezu lze vhodně kombinovat různé materiály, případně různé varianty jednoho materiálu s různými molekulárními hmotnostmi, a také průměry vláken, což umožňuje např. nastavit rychlost biologické, případně jiné, degradace jednotlivých částí vytvořeného útvaru, přičemž vlákna nebo části vláken z materiálu s nižší molekulovou hmotností a případně i menším průměrem degradují rychleji.

15 Způsob výroby polymerních nanovláken podle kterékoliv z popsaných variant probíhá v podstatě za jakýchkoliv podmínek, a ve srovnání např. s elektrostatickým zvlákňováním není vázán, resp. jeho výkon není významně ovlivněn, aktuálními fyzikálně–chemickými podmínkami ve zvlákňovacím prostoru. Aby se však omezilo vysychání roztoku nebo tuhnutí taveniny v kapkách
20 2, 20, je výhodné, pokud alespoň vytváření těchto kapek 2, 20, nebo celý proces výroby polymerních vláken, probíhá v atmosféře s řízeným plynným složením a/nebo teplotou.

Níže jsou pro názornost uvedeny konkrétní příklady výroby vláken z polykaprolaktonu (PCL), což je biologicky kompatibilní polymer schválený pro lékařské použití, polyvinyl alkoholu (PVA) a polyvinyl butyralu (PVB).

25

Příklad 1

Rozpuštěním polykaprolaktonu (PCL) se střední relativní molekulovou hmotností 90000 v rozpouštědlovém systému chloroform–etanol (poměr 7:3) se vytvořil roztok s obsahem 24 %
30 hmotn. (polykaprolaktonu. Tento roztok se uložil do vnitřního prostoru kartuše 5, který byl rozdělen písmem 6 na dvě části, z nichž jedna byla propojená s dutinou duté kónické jehly 30 s výstupním otvorem o průměru 0,62 mm, a druhá propojená se zdrojem tlakového vzduchu. Tlakovým impulzem 0,6 bar o délce 0,15 s se na přílnavý podklad 1 tvořený černým papírem (černá barva byla volena jako kontrastní pro vytvářená vlákna) vytlačila kapka 2 tohoto roztoku o
35 objemu 0,065 μ l. Prostřednictvím manipulátoru se potom kartuše 5 s dutou kónickou jehlou 30 přesunula po obloukové trajektorii T do koncového bodu na povrchu podkladu 1 ve vzdálenosti 80 mm od kapky 2, přičemž maximální výška hrotu duté kónické jehly 30 nad povrchem podkladu 1 byla 16 mm. V koncovém bodu trajektorie T se na povrchu podkladu 1 stejným způsobem, jako kapka 2, vytvořila koncová kapka 20 roztoku polymeru, a vlákna stejného
40 polymeru se vytvářela v obou fázích vratného pohybu duté kónické jehly 30. Po vytvoření každých 100 vláken se pak dutá kónická jehla 30 prostřednictvím manipulátoru posunula o 0,5 mm ve směru kolmém na rovinu trajektorie T, kde se vytvořila nová výchozí kapka 2 i nová koncová kapka 20. Manipulátor se přitom při svém pohybu pohyboval prvních 500 ms se zrychlením, přičemž ihned po dosažení rychlosti 8 m/min se začal pohybovat se zpomalením a
45 pohyboval se tak dalších 1500 ms.

Tímto způsobem se vytvořil lineární útvar tvořený nanovláknem polykaprolaktonu, jehož snímky z elektronového skenovacího mikroskopu (SEM) při zvětšení 480x, 1000x, 3000x a 5000x jsou na
50 obr. 3 až 6.

Na obr. 7 je pak SEM snímek takto vytvořeného lineárního útvaru, kterému byl dodatečně udělen zákrut otáčením části podkladu 1 s uloženými konci jednotlivých polymerních nanovláken.

Analogickým způsobem lze vytvářet plošné útvary s rovnoběžně uspořádanými polymerními
55 vlákny – viz např. obr. 8, nebo s vlákny uspořádanými pod libovolným úhlem do mřížky – viz

např. obr. 9. Především tyto plošné útvary mohou být využity např. jako tzv. scaffoldy, resp. nosiče pro uložení a kultivaci živých buněk, které je kolonizují přednostně ve směru mezivláčkových prostorů – viz např. obr. 10 až 12, na kterých jsou SEM snímky těchto útvarů osazených 3T3 myšimi fibroblasty, a obr. 13 na kterém je snímek útvaru z obr. 12 z fluorescenčního mikroskopu, na kterém světlé body představují jádra buněk, a ze kterého je zřejmá přednostní orientace buněk, resp. směr kolonizace scaffoldu.

Příklad 2

10 Rozpuštěním polyvinylalkoholu (PVA) se střední relativní molekulovou hmotností 67 000 v demineralizované vodě se vytvořil roztok s obsahem 40 % hmotn. polyvinylalkoholu. Poté se na povrchu podkladu 1 (papír) vytvořily dvě kapky 2, 20 tohoto roztoku vzdálené od sebe 100 mm. Prostřednictvím manipulátoru se do výchozí kapky 2 ponořil podlouhlý zvláknovací prvek 3 tvořený kovovou trubičkou o vnějším průměru 0,4 mm, který se poté přesunul po obloukové
15 trajektorii 1 a ponořil se do koncové kapky 20 roztoku. Maximální výška konce podlouhlého zvláknovacího prvku 3 nad povrchem podkladu 1 přitom byla 20 mm. Tímto způsobem se mezi výchozí kapkou 2 roztoku a koncovou kapkou 20 roztoku vytvořilo polymerní nanovláknko. Opakováním tohoto postupu se postupně v každé fázi pohybu zvláknovacího prvku 3 vytvářela další polymerní nanovláknka. Manipulátor se přitom při svém pohybu pohyboval prvních 500 ms se zrychlením, přičemž po dosažení rychlosti 9 m/min se začal pohybovat se zpomalením a
20 pohyboval se tak dalších 1500 ms.

Po vytvoření požadovaného počtu nanovláken polyvinylalkoholu se rozpuštěním polyvinylbutyralu (PVB) o relativní molekulové hmotnosti 60 000 v etanolu vytvořil roztok s
25 obsahem 15 % hmotn. polyvinylbutyralu. Tento roztok se zvláknoval stejně jako roztok polyvinylalkoholu a vytvářená nanovláknka se ukládala přes nanovláknka polyvinylalkoholu, čímž se vytvořila plošná mřížka – viz obr. 14, kde světlejší vlákna jsou vlákna polyvinylalkoholu (světlého zbarvení je pro účely pozorování na SEM mikrosnímku dosaženo přidavkem tzv. kontrastní látky AgNO₃) a tmavší nanovláknka polyvinylbutyralu.

30 Způsobem podle vynálezu lze vytvářet v podstatě libovolné lineární, plošné nebo prostorové útvary s libovolným přesně definovaným vzájemným uspořádáním jednotlivých polymerních vláken o průměru 100 nm až 10 μm. Tyto útvary se po sejmutí z povrchu podkladu 1 v případě potřeby tvarově nebo velikostně upraví, např. vystřížením, nebo se dále zpracují např. svinutím,
35 přeložením apod., přičemž před jejich sejmutím z podkladu 1 a/nebo při něm a/nebo po něm je možné jednotlivá vlákna nebo skupiny nanovláken útvaru navzájem spojovat např. jejich (částečným) natavením nebo naleptáním (např. parami vhodného rozpouštědla, nebo nanesením lepidla, tvořeného stejným polymerem s nižší molekulovou hmotností a menším obsahem rozpouštědel). V jiné variantě provedení lze lineární, plošné nebo prostorové útvary přímo při
40 výrobě nanášet na libovolný vhodný podklad 1, který je tvořený přímo vrstvou materiálu, která se ve finální aplikaci použije společně s těmito vlákny. Takovou vrstvou může být např. textilie libovolného typu, plastová nebo kovová fólie, mřížka nebo síťka, vrstva nanovláken atd.

V jedné variantě způsobu výroby prostorového útvaru obsahujícího polymerní vlákna o průměru
45 100 nm až 10 μm se polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μm vytvářená způsobem podle vynálezu ukládají navzájem paralelně a/nebo různoběžně a/nebo mimoběžně mezi různými částmi vhodně tvarovaného povrchu jednoho podkladu, nebo mezi dvěma podklady uloženými např. proti sobě nebo v libovolném jiném prostorovém uspořádání.

50 Při použití zvláknovacího prvku 3 a podkladu 1 z elektricky vodivého materiálu je možné stimulovat vytvářené vlákno 4 elektrickým proudem, kdy se mezi podkladem 1, aktuálně „vytahovaným“ vláknem 4 a zvláknovacím prvkem 3 uzavře elektrický obvod, do kterého se z neznázorněného zdroje vysokého stejnosměrného napětí přivádí vysoké stejnosměrné napětí libovolné polarity, o velikosti v řádu jednotek až desítek kV. Vlákno 4 je přitom
55 nejexponovanější částí tohoto obvodu a konformace jeho makromolekul jsou tak ovlivněny

působením vnějšího elektrického pole. Přitom dochází k vytvoření materiálové struktury, která zlepšuje geometrické i mechanické vlastnosti vytvářeného vlákna. Pro bezpečnou realizaci je nutné, aby byl zdroj vysokého stejnosměrného napětí říditelný v tom smyslu, aby se obvod vytvářel jen při vzdálenosti zvlákňovacího prvku \geq od povrchu podkladu \geq větší, než je průrazná vzdálenost aplikovaného vysokého napětí.

PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Způsob výroby polymerních vláken o průměru 100 nm až 10 μ m, **vyznačující se tím**, že na povrchu podkladu (1) se vytvoří kapka (2) roztoku nebo taveniny polymeru o objemu alespoň 0,001 μ l, během jejího vytváření nebo po něm se do ní ponoří konec alespoň jednoho podlouhlého zvlákňovacího prvku (3), na jehož povrchu a/nebo v jehož dutině se zachytí část roztoku nebo taveniny polymeru z této kapky (2), načež se tento zvlákňovací prvek (3) pohybem manipulátoru, na kterém je uložený, a/nebo pohybem podkladu (1) přesune k jinému místu stejného nebo jiného podkladu (1), přičemž roztok nebo tavenina polymeru na jeho povrchu a/nebo v jeho dutině zůstává díky své viskozitě a povrchovému napětí během tohoto pohybu propojená vláknem (4) roztoku nebo taveniny polymeru, jehož průměr se při pohybu zvlákňovacího prvku (3) a/nebo podkladu (1) zmenšuje s kapkou (2) na povrchu podkladu (1), a toto vlákno (4) se při následném kontaktu konce zvlákňovacího prvku (3) s povrchem podkladu (1) ukotví, čímž se na povrchu podkladu (1) vytvoří polymerní vlákno o průměru 100 nm až 10 μ m.

15

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kapka (2) roztoku nebo taveniny polymeru se na povrchu podkladu (1) vytvoří nanesením roztoku nebo taveniny polymeru nanášecím zařízením nebo manuálně.

20

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kapka (2) roztoku nebo taveniny polymeru se na povrchu podkladu (1) vytvoří nanesením roztoku nebo taveniny polymeru prostřednictvím zvlákňovacího prvku (3), na který a/nebo do jehož dutiny se roztok nebo tavenina polymeru nanese jeho ponořením do roztoku nebo taveniny polymeru v zásobníku.

25

4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že kapka (2) roztoku nebo taveniny polymeru se na povrchu podkladu (1) vytvoří vytlačěním roztoku nebo taveniny polymeru ze zásobníku roztoku nebo taveniny polymeru přes dutinu dutého zvlákňovacího prvku (3).

30

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že dutý zvlákňovací prvek (3) je uložen na kartuši (5) a jeho dutina je propojená s vnitřním prostorem této kartuše (5) s uloženým roztokem nebo taveninou polymeru.

35

6. Způsob podle nároku 4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že dutým zvlákňovacím prvkem (3) je dutá kónická jehla (30), jejíž výstupní otvor má průměr 0,1 až 1,2 mm, nebo trubička s vnějším průměrem 0,1 až 1,5 mm.

40

7. Způsob podle nároku libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že zvlákňovací prvek (3) se přesouvá po trajektorii (T) a podklad (1) je statický.

45

8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že zvlákňovací prvek (3) se přesouvá po obloukové trajektorii (T).

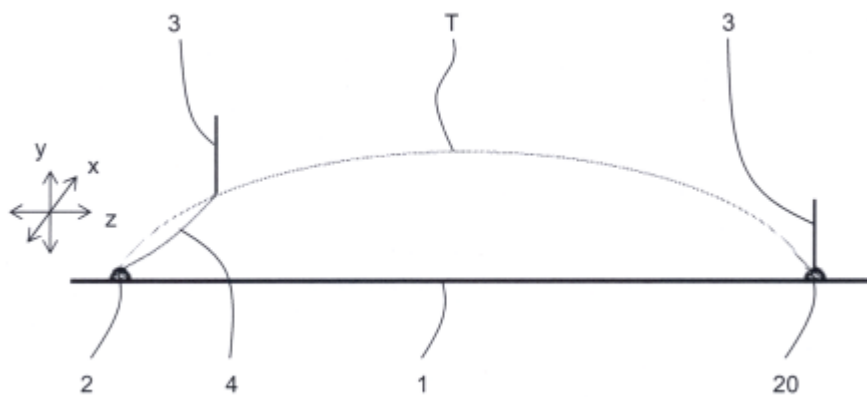
50

9. Způsob podle nároku 7 nebo 8, **vyznačující se tím**, že přesun zvlákňovacího prvku (3) se před kontaktem s povrchem podkladu (1) zastaví, a pokračuje po alespoň částečném ztuhnutí vlákna (4).

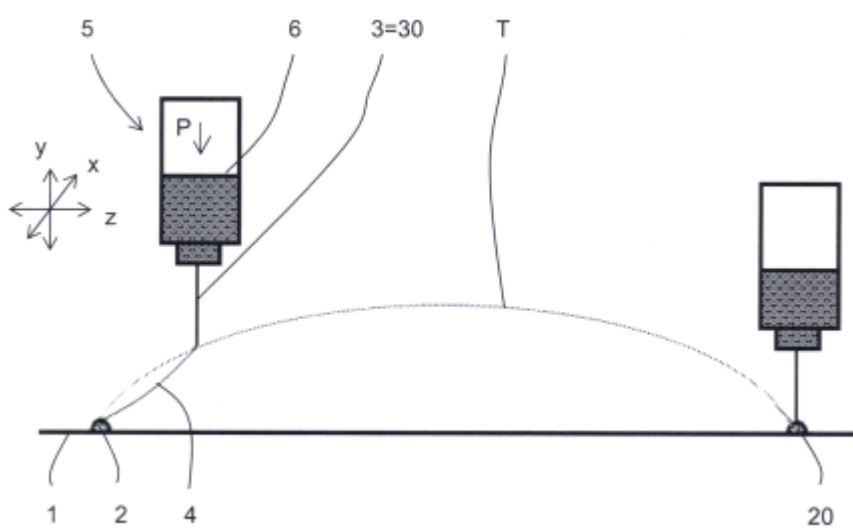
55

10. Způsob podle nároku 7, 8 nebo 9, **vyznačující se tím**, že zvlákňovací prvek (3) se přesouvá s maximální rychlostí 1 až 100 m/min.
- 5 11. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vlákno (4) se ukotví do koncové kapky (20) roztoku nebo taveniny polymeru na povrchu stejného nebo odlišného podkladu (1).
- 10 12. Způsob podle nároku 5 nebo 6 a 11, **vyznačující se tím**, že koncová kapka (20) roztoku nebo taveniny polymeru na povrchu podkladu (1) se vytvoří vytlačáním alespoň 0,001 μ l roztoku nebo taveniny polymeru ze vnitřního prostoru kartuše (5) dutinou dutého zvlákňovacího prvku (3).
- 15 13. Způsob podle nároku 11 nebo 12, **vyznačující se tím**, že z koncové kapky (20) roztoku nebo taveniny polymeru se stejným postupem vytvoří alespoň jedno polymerní vlákno o průměru 100 nm až 10 μ m.
- 20 14. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že během pohybu zvlákňovacího prvku (3) nebo při jeho přerušení se na tento zvlákňovací prvek (3) a na elektricky vodivý podklad (1) přivádí vysoké stejnosměrné napětí libovolné polarity.
- 25 15. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerem je polymer ze skupiny polyvinyl alkohol PVA polyvinyl butyral PVB, polystyren PS, poly(metyl metakrylát) PMMA, polykaprolakton PCL, polyuretan PU, modifikovaná varianta některého z nich, nebo libovolná směs nebo kopolymer alespoň dvou z nich.
- 30 16. Způsob výroby lineárního nebo plošného útvaru obsahujícího polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m, u kterého se jednotlivá polymerní vlákna vytváří způsobem podle libovolného z nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že takto vytvářená polymerní vlákna se na povrchu podkladu/podkladů (1) opakovaně ukládají vedle sebe a/nebo na sebe, čímž se vytváří lineární útvar nebo plošný útvar.
- 35 17. Způsob výroby plošného nebo prostorového útvaru obsahujícího polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m, u kterého se jednotlivá polymerní vlákna vytváří způsobem podle libovolného z nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že takto vytvořená polymerní vlákna se na povrchu podkladu/podkladů (1) opakovaně ukládají paralelně a/nebo různoběžně, načež nebo přičemž se stejným způsobem ze stejného nebo odlišného materiálu vytváří polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m, která se ukládají na ně s jinou orientací.
- 40 18. Způsob výroby prostorového útvaru obsahujícího polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m, u kterého se jednotlivá polymerní vlákna vytváří způsobem podle libovolného z nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m vytvářená libovolným ze způsobů podle nároku 1 až 15 se ukládají navzájem paralelně a/nebo různoběžně a/nebo mimoběžně mezi různými částmi povrchu jednoho podkladu (1) nebo mezi dvěma podklady (1).
- 45 19. Způsob podle nároku 16 nebo 17, **vyznačující se tím**, že vytvářená polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m se svým koncem ukotvují na jiném podkladu (1), než na kterém je uložena výchozí kapka (2) roztoku nebo taveniny polymeru, ze které se tato vlákna vytváří.
- 50 20. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že vytvářená polymerní vlákna o průměru 100 nm až 10 μ m se ukládají na prostorově tvarovaný podklad (1).

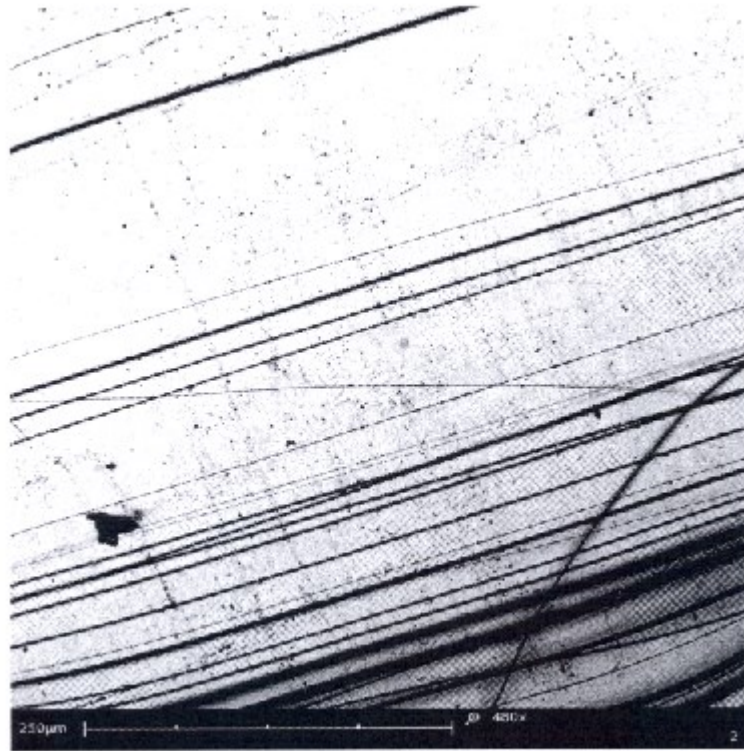
7 výkresů



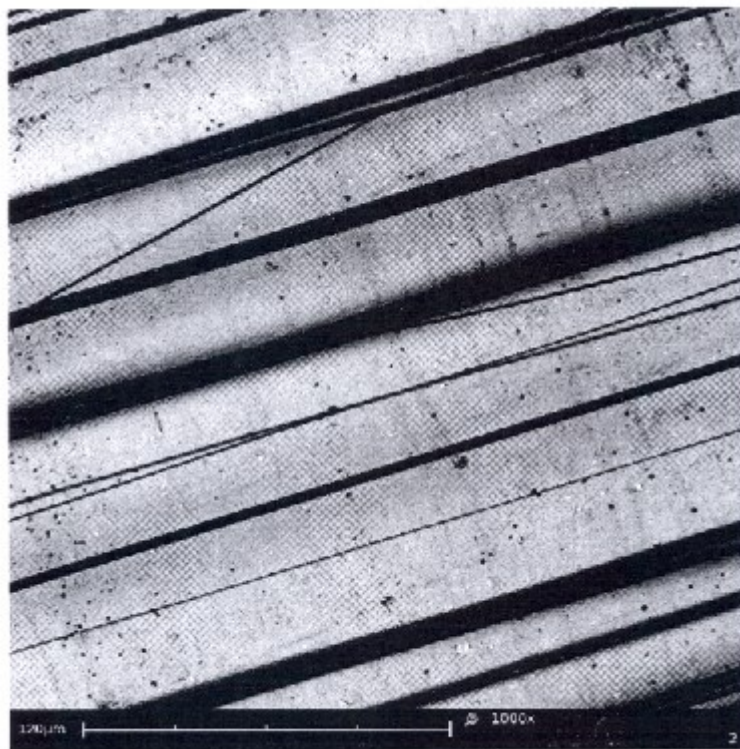
Obr. 1



Obr. 2



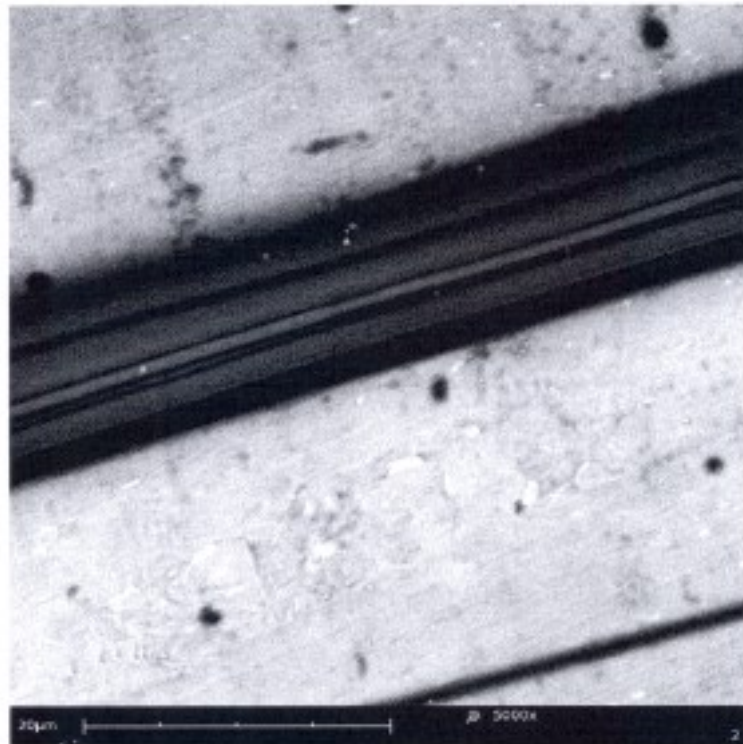
Obr. 3



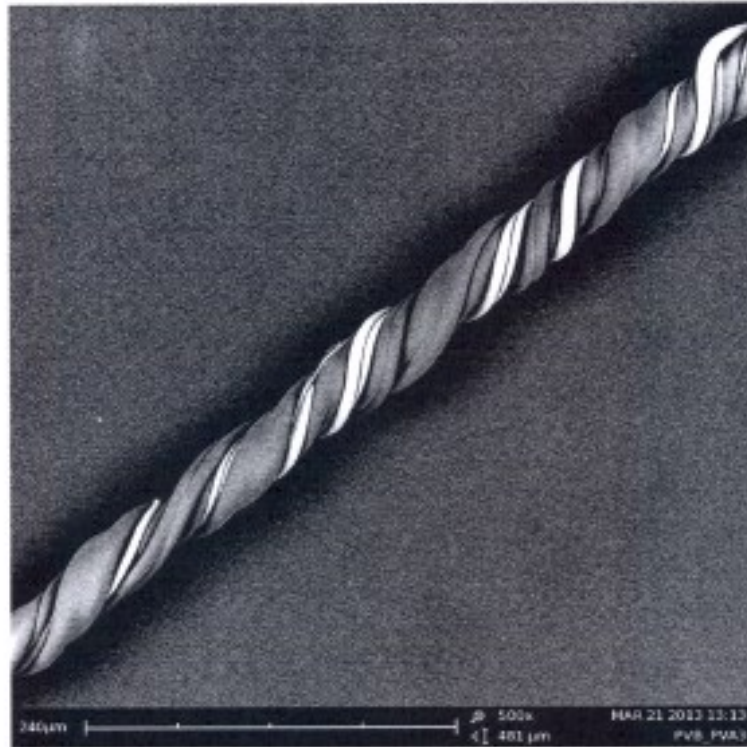
Obr. 4



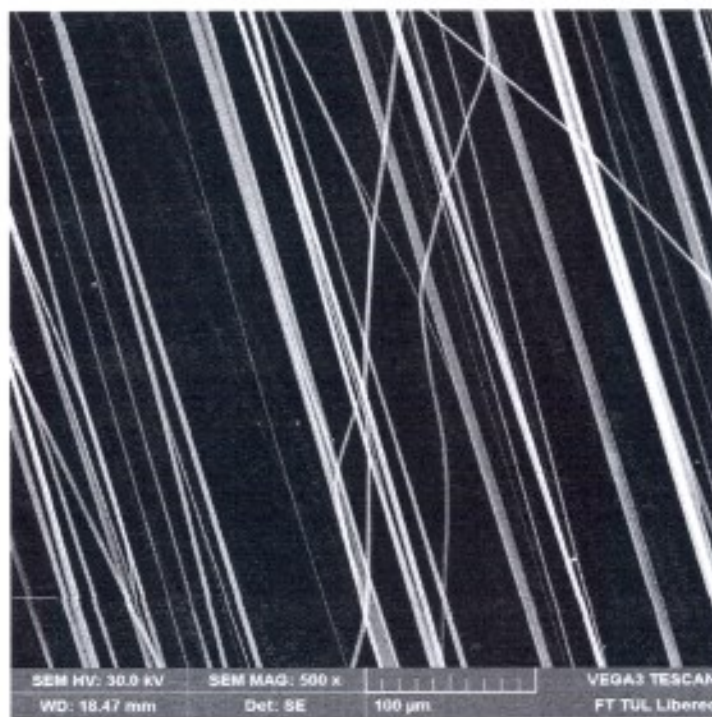
Obr. 5



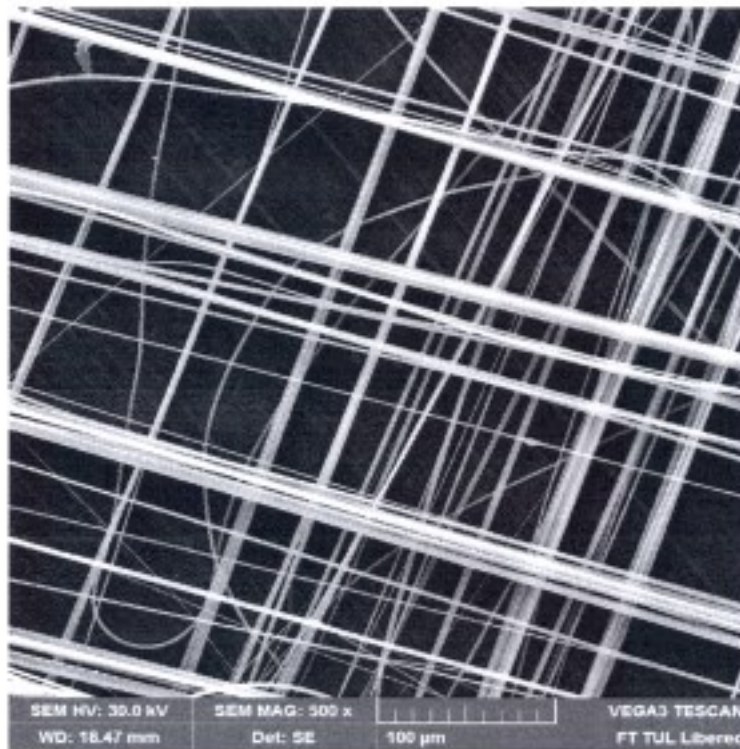
Obr. 6



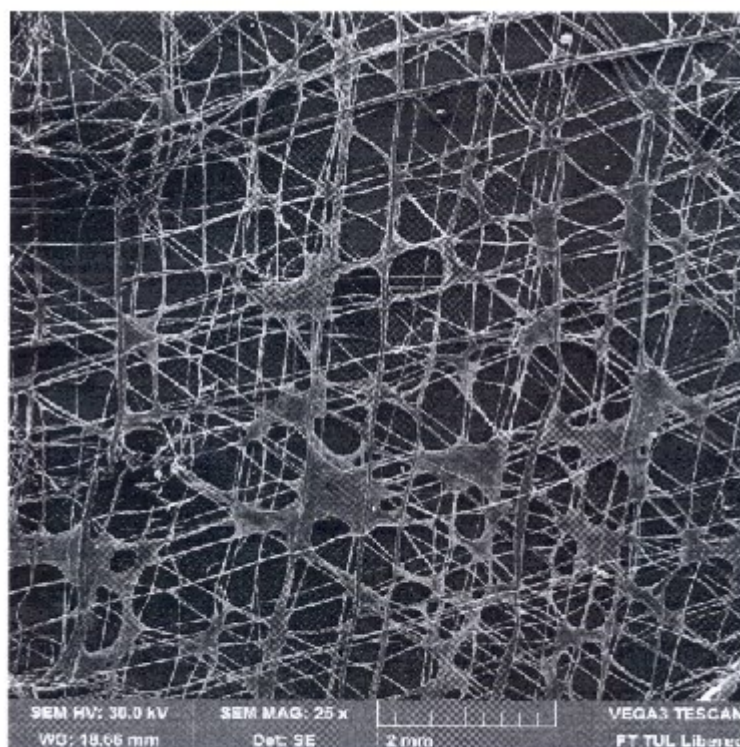
Obr. 7



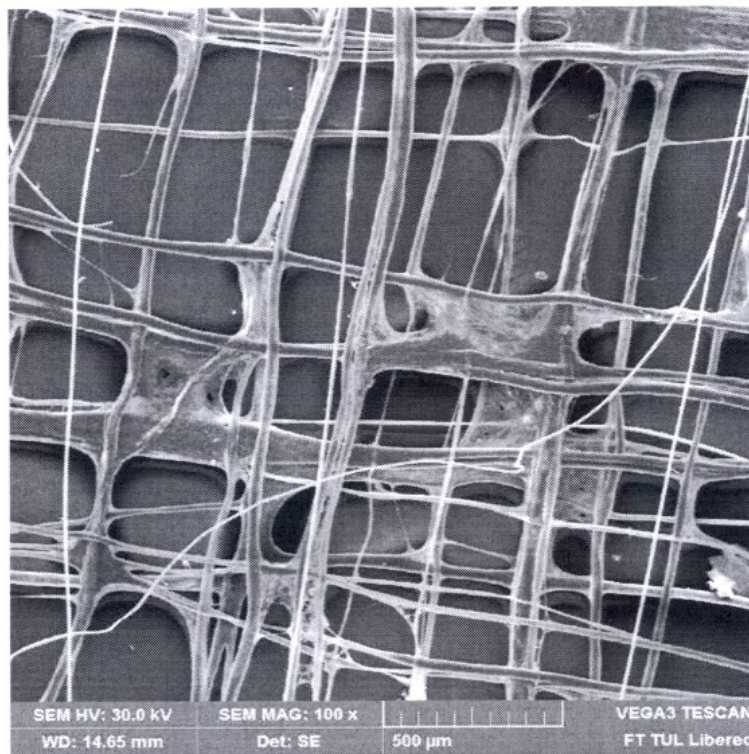
Obr. 8



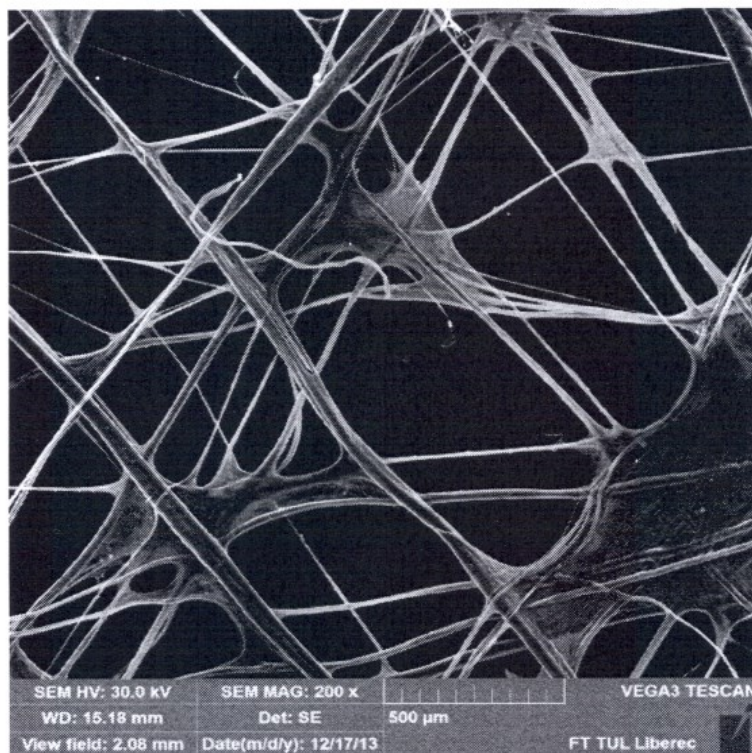
Obr. 9



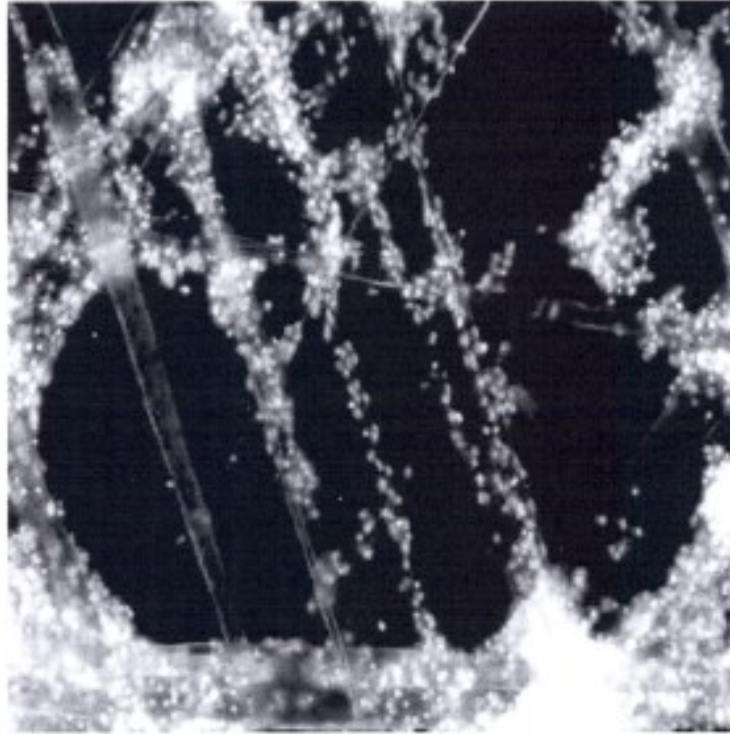
Obr. 10



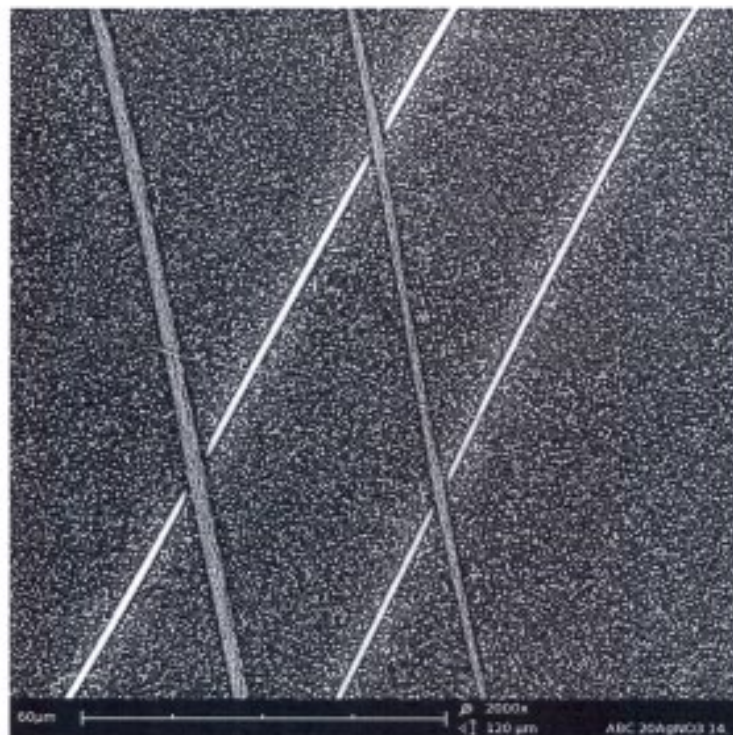
Obr. 11



Obr. 12



Obr. 13



Obr. 14