

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

303 243

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

D01D 5/11 (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01)
D04H 1/70 (2006.01)
D04H 1/72 (2006.01)
A61L 15/20 (2006.01)
A61L 15/42 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2006-432**
(22) Přihlášeno: **30.06.2006**
(40) Zveřejněno: **09.01.2008**
(Věstník č. 2/2008)
(47) Uděleno: **02.05.2012**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **13.06.2012**
(Věstník č. 24/2012)

(56) Relevantní dokumenty:

DE 10106913 A; CN 1467314 A; WO 0127365 A.

(73) Majitel patentu:

ELMARCO s. r. o., Liberec, CZ
Univerzita Karlova v Praze, Praha 1, CZ

(72) Původce:

Mosinger Jiří RNDr. PhD., Praha, CZ
Mosinger Bedřich MUDr. PhD., Praha, CZ
Jirsák Oldřich Prof. RNDr. CSc., Liberec, CZ
Mareš Ladislav Ing., Liberec, CZ

(74) Zástupce:

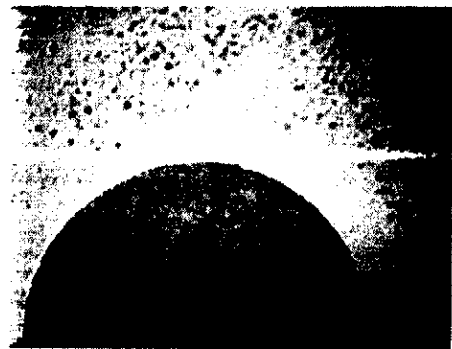
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Cejl 38, Brno, 60200

(54) Název vynálezu:

**Útvar obsahující alespoň jednu vrstvu
nanovláken a způsob výroby vrstvy nanovláken**

(57) Anotace:

Vynález se týká útvaru obsahujícího alespoň jednu vrstvu nanovláken o průměru do 600 nm vyrobených elektrostatickým zvlákňováním z roztoku polymeru. Vrstva polymerních nanovláken obsahuje částice fotodynamického senzitizeru, přičemž nanovlákná jsou izotropicky rozložená v průsvitné a nanoporézní vrstvě o plošné hmotnosti od 0,01 g/m² až 15 g/m². Při způsobu výroby vrstvy nanovláken elektrostatickým zvlákňováním roztoku polymeru v elektrickém poli vytvořeném rozdílem potenciálů mezi zvlákňovací elektrodou a sběrnou elektrodou jsou nanovlákná vznikající v tomto elektrickém poli unášena ke sběrné elektrodě a ukládají se na k tomu určenou plochu. Roztok polymeru pro zvlákňování obsahuje částice fotodynamického senzitizeru, které jsou při zvlákňování strhávány společně s polymerem do vznikajících nanovláken, v nichž jsou ukotveny uvnitř nebo na povrchu.



CZ 303243 B6

Útvar obsahující alespoň jednu vrstvu nanovláken a způsob výroby vrstvy nanovláken

Oblast techniky

5

Vynález se týká útvaru obsahujícího alespoň jednu vrstvu nanovláken o průměru do 600 nm vyrobených elektrostatickým zvlákňovacím roztoku polymeru.

10

Dále se vynález týká způsobu výroby vrstvy nanovláken elektrostatickým zvlákňovacím roztoku polymeru v elektrickém poli vytvořeném rozdílem potenciálů mezi zvlákňovací elektrodou a sběrnou elektrodou, přičemž nanovlákná vznikající v tomto elektrickém poli jsou unášena ke sběrné elektrodě a ukládají se na k tomu určenou plochu.

15

Dosavadní stav techniky

20

Výrobu textilií obsahujících jednu nebo více vrstev polymerních nanovláken uspořádaných na podkladovém materiálu, jímž je obvykle rovněž textilie, popisuje například US 2003/0190383 A1 nebo WO 2005/024101 A1. Podle US 2003/0190383 A1 jsou nanovlákná vyráběna elektrostatickým zvlákňováním roztoku polymeru pomocí zvlákňovací elektrody obsahující soustavu trysek, z nichž je roztok polymeru vytlačován proti sběrné elektrodě, přičemž elektrody jsou připojeny k opačným pólům zdroje vysokého napětí.

25

WO 2005/024101 A1 popisuje elektrostatické zvlákňování roztoku polymeru pomocí otočné zvlákňovací elektrody protáhlého tvaru uložené částí svého obvodu v roztoku polymeru a připojené k jednomu pólu zdroje vysokého napětí, přičemž proti volné části obvodu zvlákňovací elektrody je uspořádána sběrná elektroda připojená k opačnému pólu zdroje vysokého napětí.

30

Textilie obsahující alespoň jednu vrstvu z polymerních nanovláken se užívají kromě jiného ve zdravotnictví například ke krytí ran, neboť díky malým rozměrům pórů zabráňují pronikání bakterií do rány a současně umožňují odchod kapalných zplodin hojícího procesu a přístup vzduchu k ráně.

35

Jiné známé textilie používané ve zdravotnictví používané ve zdravotnictví někdy obsahují fyziologicky účinné látky, které se z nich kontrolovanou rychlostí uvolňují a podporují proces hojení. Tyto látky jsou na hotovou textilií nanášeny ponořením textilie do roztoku příslušné látky a jejím následným usušením, přičemž množství látky, které na textilií ulpí se velmi obtížně řídí, respektive obtížně se do textilie ukládá velmi malé množství účinné látky, což omezuje použití takových textilií. Ještě obtížněji se ovlivňuje dlouhodobé a pozvolné uvolňování těchto látek.

40

45

Singletový kyslík $^1\text{O}_2$ je energeticky bohatší a vysoce reaktivní forma molekulárního kyslíku, která hraje roli v mnoha chemických a biologických procesech. Singletový kyslík může být fotogenerován na základě fotosenzitizovaných reakcí. Jedná se o světlem iniciované reakce senzitizerů, jejichž světelnou excitací se přenáší absorbovaná energie na kyslík za vzniku $^1\text{O}_2$. Senzitizery jsou účinné při velmi nízkých koncentracích, jedna molekula senzitizeru může opakovaným přenosem energie produkovat mnoho molekul $^1\text{O}_2$.

50

V chemické syntéze je používán $^1\text{O}_2$ jako silné a selektivně působící oxidační činidlo. Hlavními reakcemi jsou tři typy adice na vazbu $\text{C}=\text{C}$ – en-reakce, 2+2cykloadice, 4+2 cykloadice a oxidace sulfidů^{i,ii,iii}. Ze syntetického hlediska jsou en-reakce a 4+2 cykloadiční reakce nejvýznamnější a vedou ke vzniku allylických hydroperoxidů, endoperoxidů a intermediátů pro syntézy produktů jako jsou allylalkoholy, epoxoalkoholy, dioly, nasycené polyoly a další. Příkladem je tato oxigenace allylalkoholu 4-methyl-3-penten-2-ol a β -hydroperoxyalkohol, který po konverzi poskytuje 1,2,4-trioxan vykazující antimalarickou aktivitu^{iv}. Průmyslově provozovaná fotooxidace

(-)-citronellolu poskytuje cyklický terpenoid, který je významnou komponentou používanou při výrobě parfémů.

V souvislosti se stále častějším výskytem bakteriálních kmenů rezistentních k antibiotikům nabývají na významu jiné baktericidní a bakteriostatické metody, např. tzv. fotodynamické inaktivace bakterií, virů, kvasinek a prvoků (photodynamic antimicrobial chemotherapy, PACT)^v. Vlastnost senzitizerů způsobující fotoinaktivaci *in vitro* i *in vivo* se souhrnně označuje jako fotodynamická fototoxická nebo fotocytotoxická. Podstatou je silné cytotoxické působení fotogenerovaného ¹O₂.

Fotosenzitizovaná generace ¹O₂ probíhá obvykle v kapalně fázi. To neumožňuje jednoduché oddělení senzitizeru od zpracovávaného objektu nebo produktů reakce po jejím ukončení. Pokud je senzitizer ukotven na pevném nosiči, lze jej snadno oddělit od produktů reakce a opakovaně použít.

Chemické, případně katalytické působení pevných hmot se zvyšuje s měrným povrchem účinných látek. Je-li účinná látka vázána na nosič, lze při zvětšujícím se povrchu nosiče dosáhnout potřebného účinku s menším množstvím nebo s menší koncentrací účinné látky v nosiči.

Cílem vynálezu je vytvořit průsvitnou nanovláknennou vrstvu s velkým měrným povrchem propustnou pro kyslík a světlo, která by obsahovala fotodynamický senzitizer v pevném skupenství v množství dostatečném ke generování ¹O₂ při osvětlení denním nebo umělým světlem.

Podstata vynálezu

Cíle vynálezu je dosaženo útvarem obsahujícím alespoň jednu vrstvu nanovláken podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že vrstva polymerních nanovláken obsahuje částice fotodynamického senzitizeru, přičemž nanovlákná jsou izotropicky rozložena v průsvitné a nanoporézní vrstvě o plošné hmotnosti od 0,01 g/m² až 15 g/m².

Nanoporézní a průsvitná vrstva nanovláken umožňuje přístup světla a kyslíku O₂ k částicím fotodynamického senzitizeru uloženým v a na nanovlákněch. Při vystavení takové vrstvy polymerních nanovláken světelnému záření dochází v důsledku styku kyslíku obsaženého ve vzduchu či v roztoku s částicemi fotodynamického senzitizeru ke generování ¹O₂, který působí v bezprostředním okolí senzitizeru, tedy ve vrstvě nanovláken a jejím blízkém, okolí.

Částice fotodynamického senzitizeru jsou ukotveny uvnitř a/nebo na povrchu nanovláken. V důsledku průsvitnosti a nanoporéznosti vrstvy se kyslík i světlo dostávají k těmto částicím bez problémů a dochází ke generování ¹O₂.

V důsledku velkého měrného povrchu nanovláknenné vrstvy je dostačující, jsou-li částice fotodynamického senzitizeru v nanovlákněch obsaženy v množství 0,0001 až 0,01 g senzitizeru na 1 g vrstvy nanovláken. Nízké množství fotodynamického senzitizeru snižuje teoretickou možnost kontaminace chemického či biologického prostředí senzitizerem a snižuje ekonomické náklady.

Pro použití ve vzduchovém i vodním prostředí jsou nanovlákná vyrobena z polyuretanu, polyakrylonitrilu, polystyrenu, polyvinylalkoholu či jiného polymeru, fotoaktivní částicí je 5,10,15, 20-tetrafenyl-21H,23H-porfin (TPP) a/nebo C₆₀ či jiný fotodynamický senzitizer.

Pro některé aplikace podle vynálezu je výhodné, je-li vrstva polymerních nanovláken obsahující částice fotodynamického senzitizeru uložena na podkladovém materiálu. Podkladovým materiálem přitom může být textilie, papír, kovová fólie, plastová fólie nebo kombinace těchto materiálů. Použitím podkladového materiálu se zvýší pevnost útvaru a tím se rozšíří i možnosti použití.

Vhodným podkladovým materiálem může být např. tapeta, jejímž užitím lze v osvětlených prostorách, v nichž se pohybuje množství lidí, omezit nebezpečí přenosu infekčních onemocnění.

5 Pro rozšíření spektrálního rozsahu absorpce světla je dále výhodné, je-li vrstva nanovláken tvořena alespoň dvěma vrstvami nanovláken, z nichž každá obsahuje jiný fotodynamický senzitizer.

Pro některé použití útvaru podle vynálezu je také výhodné, je-li vrstva nanovláken tvořena alespoň dvěma vrstvami nanovláken z rozdílných polymerů.

10 Podstata způsobu výroby vrstvy nanovláken podle vynálezu spočívá v tom, že roztok polymeru pro zvláknování obsahuje částice fotodynamického senzitizeru, které jsou při zvláknování strhávány společně s polymerem do vznikajících nanovláken, v nichž jsou tyto částice ukotveny uvnitř nebo na povrchu.

15 Jiným postupem výroby vrstvy nanovláken podle vynálezu je adsorpce fotodynamického senzitizeru na povrch nanovláken z roztoku v rozpouštědle, které nerozpouští použítá nanovlákná.

Přehled obrázků na výkrese

20 Příklady provedení textilie podle vynálezu budou popsána v následujícím textu. Dokumentace účinků textilie podle vynálezu je podložena obrázky na přiložených výkresech, kde obr. 1 značí absorpční UV-VIS spektrum detekčního jodidového činidla pro singletový kyslík $^1\text{O}_2$ v přítomnosti textilie s vrstvou polymerních polyuretanových nanovláken obsahujících nepolární senzitizer 5,10,15,20-tetrafenyl-21H,23H-porfín (TPP, označovaný též jako *meso*-tetrafenylporfyrin) v čase 0 až 60 minut ozařování 250 W halogenovou lampou, přičemž dolní křivka platí pro čas 0 minut a horní křivka pro čas 60 minut, obr. 2 lineární vzrůst absorpce fotoproduktu Γ_3^- v závislosti na čase během ozařování nanovlákné textilie s TPP v jodidovém detekčním činidlem, obr. 3 lineární produkce Γ_3^- během ozařování textilie s vrstvou nanovláken obsahujících senzitizer TPP v jodidovém detekčním činidle, obr. 4 fotografie vzorku textilie s vrstvou polymerních polyuretanových nanovláken obsahujících senzitizer TPP.

Příklady provedení vynálezu

35 Způsob výroby vrstvy nanovláken elektrostatickým zvláknováním roztoku polymeru v elektrickém poli vytvořeném rozdílem potenciálů mezi zvláknovací elektrodou a sběrnou elektrodou podle vynálezu a textilie obsahující vrstvu nanovláken podle vynálezu bude popsán na příkladu provedení, u něhož se roztok polymeru do elektrického pole pro zvláknování přivádí povrchem otáčející se zvláknovací elektrody, která je částí svého obvodu ponořena v roztoku polymeru a svým povrchem přivádí roztok polymeru do elektrického pole pro zvláknování. Zvláknovací elektroda je přitom s výhodou tvořena válcem podle CZ 294274 a k němu analogické mezinárodní přihlášky WO 2005/024101 A1 nebo může být tvořena jiným vhodným otočně uloženým tělesem protáhlého tvaru. Elektrostatickým zvláknováním se vyrábějí zmíněné textilie z různých polymerů rozpustných ve vodném nebo nevodném roztoku. Průměr vyráběných nanovláken je menší než 600 nanometrů obvykle v rozmezí od 50 do 600 nanometrů a vyrobená nanovlákná se ukládají do vrstvy nanovláken na podkladovém materiálu, který prochází mezi zvláknovací elektrodou a sběrnou elektrodou. Podkladovým materiálem může být např. textilie, papír, plastová fólie, kovová fólie nebo kombinace těchto materiálů. Elektrostatickým zvláknováním lze vyrábět i samostatnou vrstvu nanovláken bez ukládání na podkladový materiál.

55 Za vhodných okolností lze spolu s polymerem zvláknovat i fotodynamický senzitizer, který je rozpustný ve stejném rozpouštědle jako zvláknovaný polymer. Vhodným fotodynamickým senzitizerem je například senzitizer zinečnatý komplex TPP (ZnTPP), nebo v příkladech provedení uvedený nepolární fotodynamický senzitizer 5,10,15,20-tetrafenyl-21H,23H-porfín (TPP, ozna-

čovaný též jako *meso*-tetrafenylporfyrin), přičemž mohou být použity oba fotodynamické senzitizery současně popřípadě i s dalšími vhodnými fotodynamickými senzitizerem, tak aby bylo účinněji absorbováno v celém spektrálním rozsahu dopadající světlo. Vhodnými polymery jsou například polyuretan, polyvinylalkohol, polyakrylonitril, polystyren a další. Podle dosavadních zkušeností podložených četnými experimenty se jeví, že vhodnými polymery jsou všechny polymery schopné elektrostatického zvlákňování, přičemž chemické složení polymeru ovlivňuje doby života excitovaných tripletových stavů senzitizeru a produkovaného singletového kyslíku $^1\text{O}_2$. Doba života $^1\text{O}_2$ je velmi důležitá, protože podmiňuje jeho fotooxidační a fotodezinfekční působení. Z experimentů dále vyplynulo, že při ozařování nanovlákněné vrstvy je $^1\text{O}_2$ produkován senzitizerem uvnitř nanovláken i senzitizerem ukotveným na povrchu nanovláken, neboť bylo prokázáno, že kyslík se dostane polymerem i k zapouzdřenému senzitizeru uvnitř nanovláken. Uvnitř nanovláken je však senzitizer více ovlivněn. Stejně tak lze volit fotodynamické senzitizerem z celé škály známých senzitizerů podle jejich citlivosti na příslušnou část spektra dopadajícího světla, přičemž základní vlastností použitého senzitizeru je jeho rozpustnost v roztoku zvlákňovacího polymeru nebo alespoň schopnost rozptýlit se v roztoku polymeru na tak malé částice, které mohou být při elektrostatickém zvlákňování strhávány společně s polymerem do vznikajících nanovláken.

Částice fotodynamického senzitizeru jsou při elektrostatickém zvlákňování vynášeny povrchem otáčející se zvlákňovací elektrody společně s polymerem a v elektrickém poli jsou společně s polymerem strhávány ke sběrné elektrodě a zůstávají uloženy v nanovlákněch jako jejich součást. Senzitizerem jsou přitom ukotveny uvnitř a/nebo na povrchu nanovláken. Koncentrace fotodynamického senzitizeru ve vznikající nanovlákněné vrstvě je přitom blízká koncentraci senzitizerů ve zvlákňovacím roztoku, takže množství senzitizeru v nanovlákněné vrstvě lze předem přesně stanovit a lze je udržovat na velmi nízké úrovni. Textilie s takto modifikovanou vrstvou nanovláken mají vysoký měrný povrch a fotodynamický senzitizer je tak rozložen na velké ploše. Plošná hmotnost nanovlákněné vrstvy se pohybuje od $0,01 \text{ g/m}^2$ do 15 g/m^2 . Nanovlákněná vrstva je průsvitná a nanoporézní, což umožňuje přístup světla a kyslíku (včetně kyslíku rozpuštěného v roztocích) k částicím fotodynamického senzitizeru vázanému v nanovlákněch a ukotvených na povrchu nanovláken a v důsledku toho produkci singletového kyslíku $^1\text{O}_2$, k jehož účinné produkci je třeba velmi nízké koncentrace senzitizeru. Uvnitř a na povrchu nanovláken jsou ukotveny molekuly senzitizeru s obsahem $0,0001 \text{ g}$ až $0,01 \text{ g}$ l v g polymeru, z něhož jsou nanovlákně vyrobena. Je výhodné, je-li podíl nanovláken o průměru 50 až 200 nm co největší, respektive jsou-li nanovlákně nanovlákněné vrstvy co nejtenčí, neboť se zmenšující se tloušťkou nanovláken se zvětšuje měrný povrch vrstvy nanovláken. Částice senzitizeru jsou při těchto průměrech nanovláken umístěny více na povrchu nanovláken, a tudíž lépe přístupné světlu a kyslíku a méně ovlivněny polymerem.

Výhodou nízké koncentrace senzitizeru je snížení možnosti kontaminace chemického či biologického prostředí senzitizerem a snížení ekonomických nákladů. Nanoporézní struktura vrstvy nanovláken současně omezuje přístup vysokomolekulárních látek a mikrobů k povrchu krytému nanotextilií. Krátká doba života singletového kyslíku $^1\text{O}_2$ s krátkým difúzním poměrem zajišťuje lokální (*in situ*) působení singletového kyslíku $^1\text{O}_2$ v okolí senzitizeru, tedy uvnitř nanovlákněné vrstvy a v jejím blízkém okolí a v důsledku toho nezpůsobí singletový kyslík toxicky ve vzdálenějším okolí nanovlákněné vrstvy.

Nanotextilie, jejichž nanovlákněná vrstva obsahuje uvnitř a/nebo na povrchu nanovláken ukotvené částice fotodynamického senzitizeru, má silnou fotooxidační účinnost, vysokou fotodezinfekční a dlouhodobou antimikrobiální účinnost a je sterilní na světle. Na singletový kyslík $^1\text{O}_2$ si mikroorganismy nevytvářejí rezistenci, jako například na antibiotika, přičemž pořadí citlivosti jednotlivých mikroorganismů k $^1\text{O}_2$ je často opačné než pořadí citlivosti k ionizujícímu záření. Například *Deinococcus radiodurans*, je mimořádně odolný vůči ionizujícímu záření, ale vysoce citlivý k $^1\text{O}_2$.

Fotodynamický senzitizer lze na vrstvu nanovláken nanášet namáčením vrstvy nanovláken v roztoku, který obsahuje senzitizer a který neobsahuje rozpouštědlo chemicky ovlivňující použitá nanovlákná, přičemž dojde k adsorpci fotodynamického senzitizeru na povrchu nanovláken vrstvy.

5

Příklad 1

V patnácti procentním roztoku polyuretanu (PU) v dimethylformamidu se rozpustí nepolární fotodynamický senzitizer TPP v koncentraci 0,0001 až 0,01 g TPP na 1 g PU. Tento roztok se podrobí elektrostatickému zvlákňování výše popsaným způsobem, přičemž částice nebo molekuly TPP jsou v průběhu elektrostatického zvlákňovacího procesu strhávány spolu s roztokem polyuretanu. Vznikající nanovlákná o průměru 50 až 600 nm se ukládají na povrchu podkladového materiálu tvořeného polypropylenovou mikrovláknennou vrstvou vyrobenou technologií spun-bond o plošné hmotnosti 18 g/m². Tím vzniká netkaná textilie obsahující vrstvu nanovláken. Plošná hmotnost nanovláknenné vrstvy obsahující TPP je 1 g/m². Pro dosažení větší tloušťky resp. větší plošné hmotnosti vrstvy nanovláken lze na podkladový materiál nanášet nanovlákná v několika za sebou seřazených elektrostatických zvlákňovacích zařízeních a lze tak dosáhnout plošné hmotnosti až 15 g/m². Stejným způsobem lze použít i jiný senzitizer, například ZnTPP.

15

20

Nanovlákná nanovláknenné vrstvy jsou vytvořena z polyuretanu a je v nich nebo na jejich povrchu zabudován nepolární fotodynamický senzitizer TPP nebo ZnTPP v koncentraci 0,0001 až 0,01 g na 1 g polyuretanu.

25

Pro dosažení lepších účinků ve vodném prostředí byla nanovláknenná vrstva obsahující TPP modifikována povrchově aktivní látkou, například 0,6 % dodecylsulfonátem sodným. Tím se ze zcela hydrofobní textilie stala textilie vůči bakteriím ve vodě. Důvodem je působení ¹O₂ na velmi krátkou vzdálenost, tedy v podstatě in situ a vzhledem k vyšší smáčivosti lepší přístup vody k senzitizeru.

30

Příklad 2

V roztoku polyakrylonitrilu (PAN) se rozpustí TPP v koncentraci 0,01 g TPP na 1 g PAN a roztok se podrobí elektrostatickému zvlákňování. Vznikající nanovlákná se ukládají na povrchu netkané mikrovláknenné textilie o plošné hmotnosti 20 g/m². Na povrchu nanovláken a v jejich průřezu je ukotven nepolární fotodynamický senzitizer TPP.

35

40

Příklad 3

V roztoku polyakrylonitrilu (PAN) se rozpustí TPP v koncentraci 0,005 g TPP na 1 g PAN a roztok se podrobí elektrostatickému zvlákňování. Vznikající nanovlákná se ukládají na povrchu netkané mikrovláknenné textilie vyrobené technologií spun-bond o plošné hmotnosti 15 g/m². Podle technologických podmínek elektrostatického zvlákňování vznikají nanovlákná o průměrech 50 až 600 nm. Na povrchu nanovláken a v jejich průřezu je ukotven nepolární senzitizer TPP.

45

50

Příklad 4

Ve zvlákňovací komoře zařízení pro výrobu nanovláken elektrostatickým zvlákňováním je za sebou uspořádáno několik zvlákňovacích zařízení.

První zvlákňovací zařízení obsahuje roztok PU se senzitizerem ZnTPP ve zvolené koncentraci a na podkladový materiál ukládá první vrstvu nanovláken PU s tímto senzitizerem.

Druhé zvlákňovací zařízení obsahuje roztok PAN s TPP ve zvolené koncentraci a na podkladový materiál ukládá druhou vrstvu nanovláken PAN s TPP.

Třetí zvlákňovací zařízení obsahuje roztok polyvinylalkoholu se síťujícím prostředkem a s TPP nebo jiným vhodným senzitizerem ve zvolené koncentraci a na podkladový materiál ukládá třetí vrstvu nanovláken polyvinylalkoholu s TPP.

Složená nanovláknenná vrstva účinněji absorbuje dopadající světlo v širším spektrálním rozsahu.

Počet nanovláknenných vrstev je přitom omezen technologickými možnostmi konkrétní zvlákňovací komory respektive zvlákňovacího stroje. Přitom je výhodné kombinovat vrstvy nanovláken s různými fotodynamickými senzitizerem a tyto senzitizerem volit tak, aby dopadající světlo bylo absorbováno v co nejširším spektrálním rozsahu.

Příklad 5

Ve dvanácti procentním vodném roztoku polyvinylalkoholu (PVA) se rozpustí senzitizer ZnTPPS₄ v koncentraci 0,001 g ZnTPPS₄ na 1 g PVA. Současně se v roztoku rozpustí systém síťovadel polyvinylalkoholu – kyselina fosforečná a glyoxal. Tento roztok se podrobí elektrostatickému zvlákňování výše popsaným způsobem. Vznikající nanovláknena se ukládají na vhodný podkladový materiál, například na netkanou textilii z mikrovláken vyrobenou technologií spunbond. Elektrostatickým zvlákňováním se vyrobí nanovláknenná vrstva o plošné hmotnosti 2 g/m², která se následně podrobí síťování zahříváním na teplotu 140 °C po dobu 5 minut. Stejným způsobem lze použít i jiný porfyrinový senzitizer.

Tím se vytvoří netkaná textilie s nanovláknennou vrstvou, jejíž nanovláknena jsou vytvořena z polyvinylalkoholu (PVA) a obsahují zabudovaný senzitizer ZnTPPS₄ o koncentraci 0,001 g ZnTPPS₄ v 1 g polyvinylalkoholu.

Netkaná textilie podle tohoto příkladu provedení negeneruje ¹O₂ v suchém prostředí, ale po ponoření do vody se ZnTPPS₄ uvolňuje z textilie do vody a ZnTPPS₄ ve vodě pak generuje ¹O₂. Tato vlastnost se jeví žádoucí pro některé aplikace, v nichž je potřebné, aby k produkci ¹O₂ nedocházelo v suchém prostředí.

Příklad 6 – Demonstrace fotooxidativního efektu nanovláknenných vrstev s porfyrinovými senzitizerem

Z netkané textilie obsahující vrstvu nanovláken obsahujících TPP podle příkladu 1 byla vyříznuta část o rozměrech 1 x 2 cm. Tato část textilie byla umístěna na vnitřní stěnu křemenné kyvety o rozměrech 1 x 1 x 3 cm obsahující 2 ml jodidového detekčního roztoku pro singletový kyslík ¹O₂ a ozařována halogenovou žárovkou, jak je znázorněno na obr. 3. V důsledku styku kyslíku O₂ v detekčním roztoku s TPP v nanovláknenech za přítomnosti světla dochází ke generování ¹O₂. Reakce takto fotogenerovaného ¹O₂ s I⁻ ve vodném prostředí vede složitým mechanismem ke vzniku I₃⁻ v přítomnosti katalyzátoru (NH₄)₂MoO₄^{VI}. Koncentraci vznikajícího I₃⁻ (produktu fotooxidace) lze sledovat v jeho absorpčním pásu při 351 nm, jak je patrné z obr. 1. a obr. 2.

Šipka na obr. 1 ukazuje růst absorbance I₃⁻ v čase ozařování. Koncentrace I₃⁻ je úměrná foto-produkci ¹O₂.

Jak je znázorněno na obr. 2 lineární vzrůst absorpance I_3^- během ozařování ukazuje na velmi rovnoměrnou fotoprodukcí 1O_2 na vrstvě nanovláken obsahujících TPP během ozařování textilie s vrstvou nanovláken s TPP v jodidovém detekčním činidle.

5 Fotosenzitizované reakce vyžadují přítomnost senzitizeru, kyslíku a světla. Za shora uvedených experimentálních podmínek je generace 1O_2 (resp. I_3^-) zastavena v nepřítomnosti světla, jak je znázorněno na obr. 3a. Během ozařování textilie s nanovláknem s TPP v jodidovém detekčním činidle je produkován I_3^- (a tedy 1O_2) a tato produkce se zastaví ve tmě. Fotoprodukce I_3^- též není pozorována v přítomnosti 0.01M NaN_3 , fyzikálního zhasiče 1O_2 v detekčním činidle nebo
10 v nepřítomnosti kyslíku O_2 , je-li např. detekční roztok vysycen inertním plynem. Naopak přítomnost D_2O , v detekčním roztoku zvýší fotoprodukcí I_3^- .

Příklad 7

15 Nanovláknenná vrstva s PVA nanovláknem byla ponořena do 1% roztoku TPP v chloroformu. Vrstva byla po 20 minutách vyjmuta a vysušena volně na vzduchu. Ozařováním vrstvy s adsorbovaným TPP byla prokázána generace 1O_2 , podobně jako u příkladu 6.

20 **Příklad 8 – Demontrace baktericidního efektu nanovláknenných vrstev s porfyrinovými senzitizerem**

25 Z nanovláknenné textilie obsahující vrstvu nanovláken s fotodynamickým senzitizerem podle příkladu 1 byly vyříznuty disky o poloměru 0,5 cm a položeny na dvě bakteriální agarové plotny, pracovní bakteriální plotnu a kontrolní bakteriální plotnu. Obě bakteriální plotny obsahovaly X-gal (5-bromo-4-chloro-3-indolyl- β -D-galaktopyranosid) a byly v celé ploše naočkovány bakteriemi E-coli (typ DH5 α s plasmidem pGEM11Z), produkujícími beta galaktosidázu. To umožnilo vizualizaci bakteriálních kolonií, protože bakteriální enzym odštěpuje cukr za vzniku indolového barviva, kterým se bakteriální kolonie zbarví modrozeleně. Na bakteriální plotny byly též
30 položeny disky ze stejné nanovláknenné textilie bez senzitizeru. Tyto disky měli funkci negativní kontroly.

35 Pracovní bakteriální plotna pak byla osvětlena studeným bílým světlem (výkon zdroje 150 W) ze vzdálenosti 15 cm po dobu 15 minut. Kontrolní bakteriální plotna (B) byla uchovávána ve tmě. Po ozáření pracovní bakteriální plotny byly obě plotny inkubovány 18 hod při 37 °C v inkubátoru. Bakteriální plotny s disky s narostlými bakteriálními koloniemi byly fotograficky zdokumentovány.

40 Žádné bakteriální kolonie nenarostly na discích z nanovláknenné textilie obsahující vrstvu nanovláken s fotodynamickým senzitizerem na pracovní bakteriální plotně ozářené světlem. Kolonie nenarostly ani v těsném okolí, cca 0,5 mm, těchto disků, jak je znázorněno na obr. 4 a na obr. 4a. Fotografie na obr. 4a dokumentuje fotodezinfekční působení nanovláknenné textilie s vrstvou nanovláken, která obsahuje TPP v koncentraci 0,01 g TPP na 1 g polyuretanu. Po osvětlení jsou
45 modrozeleně zbarvené kolonie bakterií E-coli patrné na agarové ploše mimo povrch disku a jeho blízké okolí. To znamená, že na ploše disku a jeho blízkém okolí je sterilní a fotodezinfikující prostředí.

50 Záplavy bakteriálních kolonií naopak narostly na zbylé agarové ploše pracovní bakteriální plotny a na discích z nanovláknenné textilie s vrstvou nanovláken bez senzitizeru.

Na kontrolní bakteriální plotně, která nebyla vystavena světlu, bakteriální kolonie vyrostly v celé ploše včetně disků, tedy jak disků z nanovláknenné textilie s vrstvou nanovláken bez senzitizeru, tak disků z nanovláknenné textilie s vrstvou nanovláken se senzitizerem.

55

Dalšími pokusy bylo zjištěno, že stejných výsledků se dosáhne i při ozařování vzorků denním nebo jiným vhodným světlem.

5 Nanovláknenná vrstva podle příkladu 1, 2, 3 nebo 4 se nanáší na lícni stranu teploty v plošné hmotnosti 0,01 až 15 g/m². Plošná hmotnost se přitom řídí zejména podle intenzity světla, která se předpokládá v místě, kde bude tapeta použita, aby bylo dosaženo prosvětlení celé nanovláknenné vrstvy. Tapeta přitom může být z libovolného materiálu, například z papíru, textilu, z jejich kombinace a s libovolnou povrchovou úpravou, která však musí dovolovat fixaci vrstvy nanovláken a dostatečný přístup světla a kyslíku.

10 Obecně lze nanovláknennou vrstvu s obsahem fotodynamického senzitizeru nanést na libovolný podklad umožňující nanášení a následnou fixaci nanovláknenné vrstvy, například na papírový pás, plastovou nebo kovovou fólii a zejména na vhodnou textilii. Výhodou textilie jako podkladového materiálu je prodyšnost a průsvitnost, takže podkladový materiál neomezuje možnosti účinků nanovláknenné vrstvy s obsahem fotodynamických senzitizerů.

15 Nanovláknenná vrstva může být vyrobena samostatně a následně buď takto použita nebo uložena na libovolném tvarově pro příslušný účel vhodném tělese a vytvářet tak trojrozměrný útvar.

20

Průmyslová využitelnost

25 Textilie obsahující alespoň jednu vrstvu nanovláken obsahujících fotodynamický senzitizer je využitelná v chemii k přípravě specifických produktů reakce řady substrátů s fotogenerovaným ¹O₂.

30 Dále je textilie podle vynálezu využitelná v humánní a veterinární medicíně k širokému spektru aplikací vyžadujících sterilní nebo sterilizující zdravotnický materiál (náplasti, obvazy, vrchní část chirurgické roušky a dalších operačních textilií), který současně zamezuje průniku a růstu bakterií, řas a plísní.

35 Textilii podle vynálezu lze využít také v ostatních, např. průmyslových uměleckých (např. umělé stárnutí povrchů) nebo kosmetických aplikacích, využívajících lokálního, oxidativního působení ¹O₂ především v ploše.

40 Další z možností využití je například fotodegradace aromatických polutantů pomocí fotogenerovaného ¹O₂.

Jinou možností aplikace je uchovávání sterilních povrchů, neoxidujících se chemikálií podléhajících bakteriálnímu rozkladu, zemědělských produktů (např. semena rostlin), potravin nebo pitné vody.

45

PATENTOVÉ NÁROKY

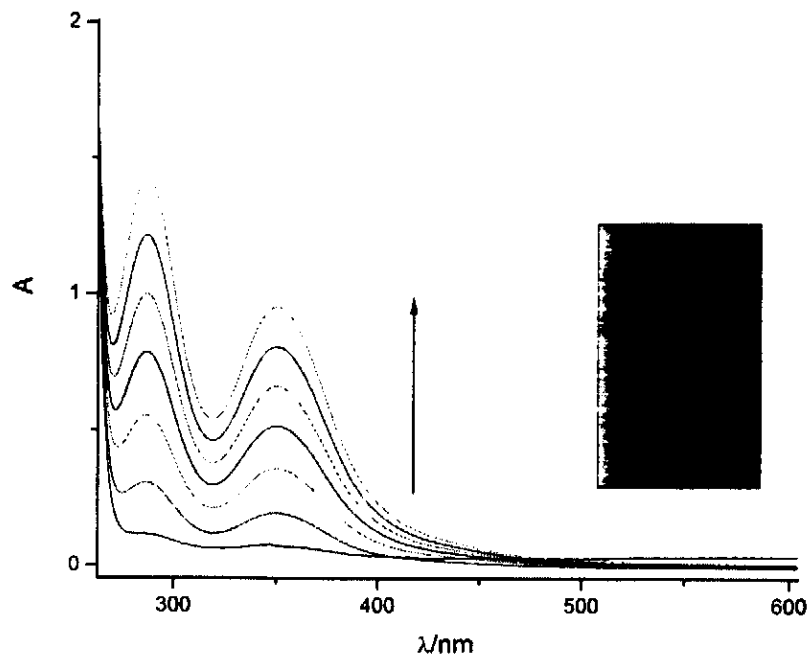
50 1. Útvar obsahující alespoň jednu vrstvu nanovláken o průměru do 600 nm vyrobených elektrostatickým zvlákněním z roztoku polymeru, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že vrstva polymerních nanovláken obsahuje částice fotodynamického senzitizeru, přičemž nanovláknena jsou izotropicky rozložena v průsvitné a nanoporézní vrstvě o plošné hmotnosti od 0,01 g/m² až 15 g/m².

55 2. Útvar podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že částice fotodynamického senzitizeru jsou ukotveny uvnitř a/nebo na povrchu nanovláken.

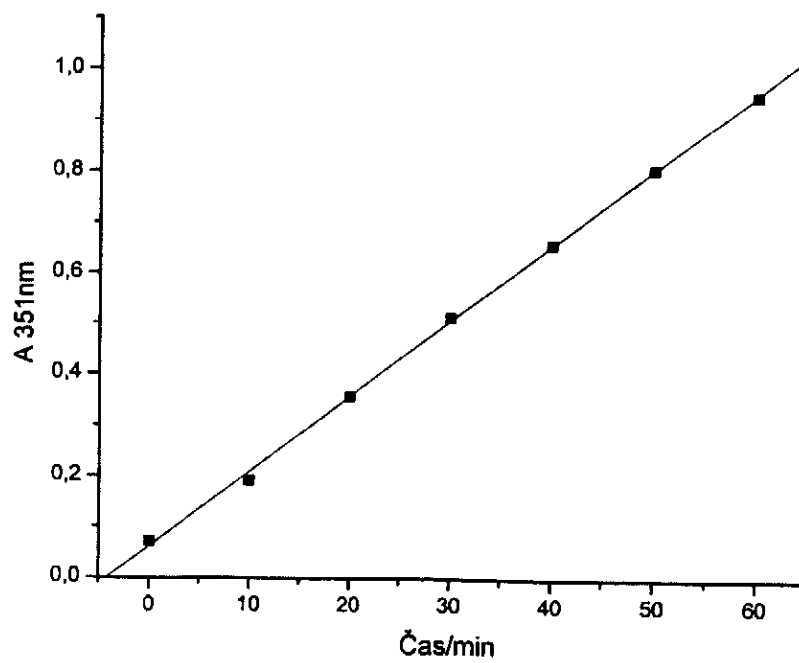
3. Útvar podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že částice fotodynamického senzitizeru jsou v nanovlákních vrstvy nanovláken obsaženy v množství 0,0001 g až 0,01 g senzitizeru na 1g vrstvy nanovláken.
- 5
4. Útvar podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že nanovlákná jsou vyrobena z polyuretanu nebo PAN a částice fotodynamického senzitizeru jsou z 5,10,15,20-tetrafenyl-21H,23H-porfínu (TPP) a/nebo zinečnatého komplexu TPP (ZnTPP).
- 10
5. Útvar podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že vrstva polymerních nanovláken je uložena na podkladovém materiálu.
6. Útvar podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že podkladovým materiálem je textilie nebo papír nebo plastová fólie nebo kovová fólie nebo tapeta.
- 15
7. Útvar podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že vrstva nanovláken je tvořena alespoň dvěma vrstvami nanovláken, z nichž každá obsahuje jiný fotodynamický senzitizer.
- 20
8. Útvar podle libovolného z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že vrstva nanovláken je tvořena alespoň dvěma vrstvami nanovláken vyrobenými z rozdílných polymerů.
9. Způsob výroby vrstvy nanovláken elektrostatickým zvlákňováním roztoku polymeru v elektrickém poli vytvořeném rozdílem potenciálů mezi zvlákňovací elektrodou a sběrnou elektrodou, přičemž nanovlákná vznikající v tomto elektrickém poli jsou unášena ke sběrné elektrodě a ukládají se na k tomu určenou plochu, **vyznačující se tím**, že roztok polymeru pro zvlákňování obsahuje částice fotodynamického senzitizeru, které jsou při zvlákňování strhávány společně s polymerem do vznikajících nanovláken, v nichž jsou ukotveny uvnitř nebo na povrchu.
- 25
10. Způsob výroby vrstvy nanovláken podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že vrstva nanovláken se ponoří do roztoku, který obsahuje fotodynamický senzitizer, a který neobsahuje rozpouštědlo ovlivňující použitá nanovlákná, přičemž dojde k adsorpci fotodynamického senzitizeru na povrch nanovláken.
- 30

35

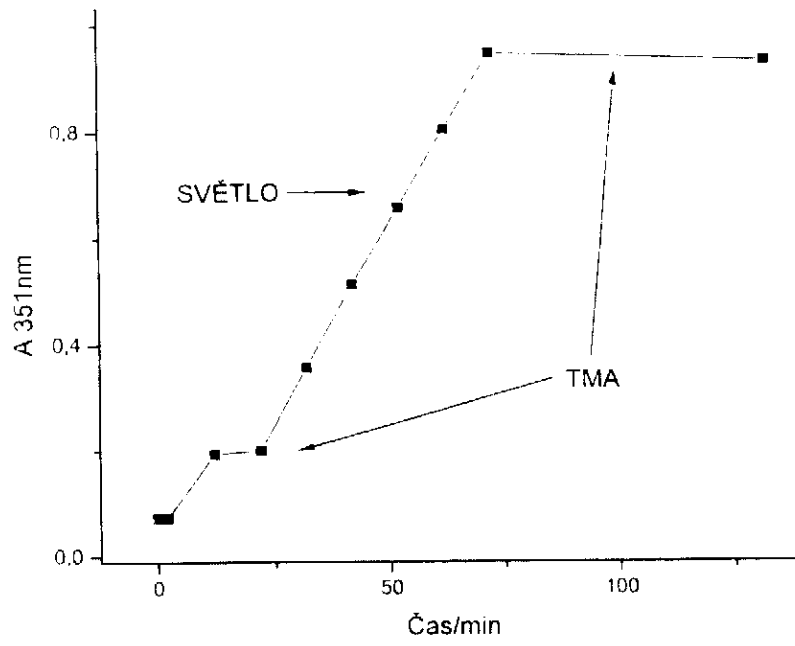
2 výkresy



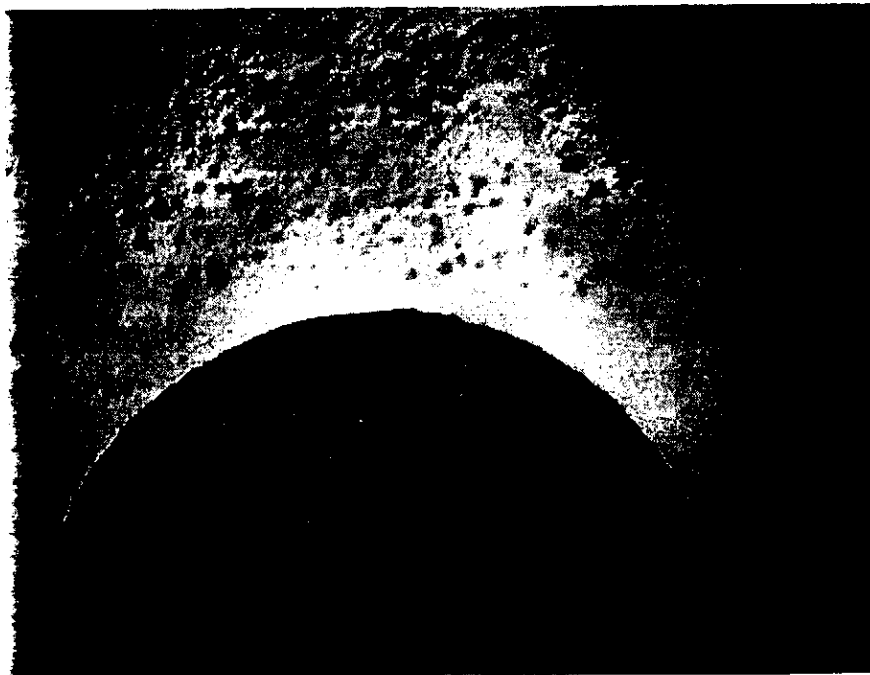
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4

Konec dokumentu
