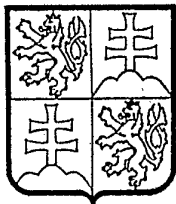


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 275 863

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 101-90.A

(22) Přihlášeno : 08 01 90

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 08 F 20/34
C 08 F 20/26
B 01 J 43/00

(40) Zveřejněno : 16 07 91

(47) Uděleno : 20 12 91

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(73) Majitel patentu : TESSEK, SDRUŽENÍ PRAHA, PRAHA

(72) Původce vynálezu : KAJÍNEK JIŘÍ ing.,
STROHALMOVÁ MICHAELA ing., PRAHA

(54) Název vynálezu : Porézní hydrofilní ionexy obsahující
výhradně kvartérní amoniové skupiny
a způsob jejich přípravy

(57) Anotace :

Porézní hydrofilní ionexy obsahující výhradně kvartérní amoniové skupiny kovalentně vázané na uhlík oxiranové skupiny nosičů, kterými jsou kopolymery či epoxidované kopolymery hydroxyesterů nebo glycidylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové se síťujícími monomery obsahujícími v molekule dvě nebo více dvojných vazeb schopných kopolymerace. Kvartérní amoniové skupiny těchto nosičů mají vzorec $R-N^+(CH_3)_2$, kde R může být mono- či polyhydroxyalkyl se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alkinyl se 3 až 6 atomy uhlíku nebo alkanonyl se 3 až 6 atomy uhlíku nebo alkylenkarboxylát se 4 až 8 atomy uhlíku nebo aldehyddiacetalový zbytek se 4 až 8 atomy uhlíku. Ionexy podle vynálezu se připraví reakcí shora uvedeného nosiče s terciárním aminem obecného vzorce $R-N-(CH_3)_2$, kde R má výše uvedený význam.

Vynález se týká porézních hydrofilních ionexů obsahujících výhradně kvarterní amoniové skupiny a způsobu jejich výroby.

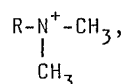
Porézní methakrylátové nosiče se používají k separačním účelům řadu let. Za tuto dobu prokázaly mnoho výhod před hydrofilními gely na bázi celulózy a polydextransu. Nejdůležitějšími přednostmi methakrylátových nosičů jsou vysoká chemická stálost, mechanická pevnost, absolutní apyrogenicita a vysoký obsah funkčních skupin schopných polymeranalogických přeměn ve vysoké konverzi.

Porézní hydrofilní ionexy s kvarterními amoniovými skupinami na bázi methakrylátových nosičů je možno připravit například podle AO 187563. Ve většině případů až na dále uvedené výjimky však vznikají ionexy obsahující sekundární či terciární aminoskupiny. Tyto skupiny jsou však podstatně slabšími bázemi než kvarterní amoniové skupiny, což vede k zúžení aplikačních možností finálního anexu co do pracovního rozsahu pH, jak sami autoři dokládají na dvou přiložených obrázcích. Tato skutečnost je na závadu v řadě praktických aplikací. Použije-li se k přípravě anexu dle AO 187563 epoxyal kylamoniová sloučenina (viz. příklady 15, 21 a 22), vznikne sice anex obsahující pouze kvarterní amoniové skupiny, ale jeho kapacita je relativně nízká (kolem $0,4 \text{ mmol.g}^{-1}$) přestože reakce probíhají při zvýšené teplotě (80°C , 38°C) po dobu 24 nebo 2 hodiny. Jen nevýznamného zvýšení výměnné kapacity anexu je možno dosáhnout jiným postupem dle citovaného AO (viz. příklad 20), ale za cenu použití pyroforického butyllithia, což je značně riziková operace zvláště ve výrobním měřítku. Ionexy obsahující pouze kvarterní amoniové skupiny je možno dále dle AO 187563 připravit tím způsobem, že se část hydroxylových skupin polymerního nosiče nejprve převede na epoxyskupiny, které pak reagují se sloučeninou obsahující pouze terciární aminoskupinu (tj. alkylamíny s 1 až 4 atomy uhlíku v alkyly a trietanolamín dle citovaného AO). Až na použití trimethylaminu mají však vzniklé anexy opět nízké výměnné kapacity (kolem $0,5 \text{ mmol.g}^{-1}$), a to za cenu zahřátí reakční směsi na teplotu kolem 100°C . Pouze při použití trimethylaminu je možno dosáhnout uspokojivých konverzí epoxyskupin na kvarterní amoniové skupiny.

Vzhledem k tomu, že tato látka má bod varu $3,5^\circ\text{C}$, nelze při manipulaci s ní snížit množství uniklé do okolí pod hygienicky únosnou mez.

Měníče iontů obsahující kvarterní amoniové skupiny je možno dále připravit podle AO 173201 alkylací nebo hydroxyalkylací aminoalkylových skupin přítomných na hydrofilním chromatografickém nosiči. Tímto postupem je sice možno dosáhnout vysokých výměnných kapacit ionexů, ale za cenu hygienických a požárních rizik při výrobě (thionylchlorid, eter), reakce probíhají relativně dlouho při poměrně vysokých teplotách (30 hodin při 150°C - viz. příklad 4), což má za následek zvýšení výrobních nákladů. Kromě toho alkylace nebo hydroxyalkylace neproběhne nikdy se 100% konverzí, a proto výsledný ionex obsahuje kromě kvarterních amoniových skupin další bázecké skupiny s jinou disociační konstantou. Přítomnost různě bázeckých skupin v anexu má za následek vznik různě silných interakcí při chromatografické výměně, což je v řadě případů na závadu.

Předmětem vynálezu jsou porézní hydrofilní ionexy obsahující výhradně kvarterní amoniové skupiny kovalentně vázané na uhlík oxiranové skupiny nosičů, kterými jsou kopolymery či epoxidované kopolymery hydroxyesterů nebo glycidylesterů kyseliny akrylové nebo metakrylové se síťujícími monomery obsahujícími v molekule dvě nebo více dvojných vazeb schopných kopolymerace. Kvarterní amoniové skupiny nosičů dle vynálezu mají vzorec



kde R může být buď mono- či polyhydroxyalkyl se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alkynyl se 3 až 6 atomy uhlíku nebo alkanoyl se 3 až 6 atomy uhlíku nebo alkylenkarboxylát se 4 až 8 atomy nebo aldehyddiacetalový zbytek se 4 až 8 atomy uhlíku.

Porézní hydrofilní ionexy podle vynálezu se připraví tak, že se pro reakci s terciárním aminem vzorce $R-N-(CH_3)_2$, kde symbol R má výše uvedený význam nebo roztokem tohoto amínu, použijí nosiče připravené suspenzní kopolymerací hydroxyesterů nebo glycidylesterů kyseliny akrylové nebo metakrylové se síťujícími monomery obsahujícími v molekule dvě nebo více dvojných vazeb schopných kopolymerace v přítomnosti kapalin rozpouštějících monomery, ale srážející kopolymer s případnou následnou epoxidací.

Předmětem vynálezu jsou tedy porézní hydrofilní anexy síťované příčnými chemickými vazbami obsahujícími na svém povrchu kovalentně vázané kvartérní amoniové skupiny výše uvedeného vzorce, které základnímu nosiči propůjčují typické vlastnosti silného anexu a způsob přípravy těchto porézních hydrofilních anexů.

Základním nosičem se rozumí definovaný polymerní materiál připravený suspenzní kopolymerací esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové obsahujících jednu nebo více hydroxylových skupin jako například hydroxyalkylakrylátů, hydroxyalkylmethakrylátů, glycidylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové se síťujícími divinylickými nebo polyvinyllickými monomery jako například alkylenglykoldiakryláty, alkylenglykoldimethakryláty, di- nebo polyakryloylovanými či di- nebo polymethakryloylovanými vícefunkčními alkoholy nebo divinylbenzenem. Pro regulaci polaritu základního nosiče lze provést ternární kopolymeraci s více či méně polárními monomery jako například se styrenem, alkylakryláty či alkylmethakryláty a podobně.

Oxiranové skupiny potřebné k reakci s terciárním aminem výše uvedeného vzorce lze na povrch základního nosiče zavést v podstatě dvojím způsobem, případně kombinací obou.

1. K suspenzní kopolymeraci se použije směs monomerů, z nichž alespoň jeden obsahuje v molekule glycidylovou skupinu například glycidylakrylát nebo glycidylmethakrylát. Je rovněž možné použít takového postupu, kdy ve směsi monomerů pro suspenzní kopolymeraci vedoucí ke vzniku základního nosiče není přítomen polymerizovaný monomer s glycidylovou skupinou, ale takovýto monomer se použije (případně ve směsi s dalšími monomery) k dodatečné kopolymeraci s dvojnými vazbami zbylými na povrchu základního nosiče (viz. například A0 260852 příklad 11 až 17).

2. Oxiranové skupiny se na povrch základního nosiče kovalentně navážou polymeranalogickou přeměnou reaktivních skupin či vazeb zde přítomných, například adicí a následnou dehydrohalogenací epihalogenhydrinu na hydroxylové skupiny nosiče nebo epoxidací dvojných vazeb.

Kvartérní amoniové skupiny vznikají na povrchu nosiče reakcí oxiranových skupin s terciárním aminem výše uvedeného vzorce. Vhodnými aminy jsou například N,N-dimetyl-2-aminoetanol; N,N-dimetyl-3-amino-1,2-propandiol; N,N-dimetyl-3-amino-1-propanol; N,N-dimetyl-4-amino-3-metyl-2-butanon; N,N-dimethylamino-2-propanon; N,N-dimetyl-2-aminoetalmethakrylát; N,N-dimethylaminoacetaldehyd dietylacetal.

Uvedená reakce probíhá uspokojivě rychle již při normální teplotě, za 1 hodinu při teplotě místnosti je dosaženo 70 až 90 % konverze oxiranových skupin na kvartérní amoniové skupiny. Je samozřejmě možné pracovat i za snížené teploty nebo v přítomnosti reakce se přímo neúčastnících rozpouštědel, což vede ke snížení konverze, nebo za zvýšené teploty, kdy je možné konverzi oxiranových skupin zvýšit na téměř 100 %. Po dosažení žádaného stupně konverze se kapalný podíl oddělí od modifikovaného nosiče a tento se promyje. S výhodou se pracuje v samotném aminu, jehož přebytek je možno po oddělení nosiče (například filtrací) bez dalších úprav použít k další reakci. V případě potřeby je možno použitím vhodných dělicích metod (například filtrace, extrakce, destilace) regenerovat prakticky všechn nezreagovaný terciární amin.

Vzhledem k velmi snadnému průběhu reakce mezi oxiranovou skupinou a terciárním aminem uvedeného vzorce je obsah kvartérních amoniových skupin ve finálním anexu limitován pouze obsahem oxiranových skupin ve výchozím nosiči.

Hlavní výhodou porézních hydrofilních ionexů dle tohoto vynálezu je vysoký obsah silně bázičských skupin jediného typu, jinými slovy vysoká iontově výměnná kapacita nezávislá na hodnotě pH v širokém rozmezí.

Hlavní výhody způsobu přípravy hydrofilních ionexů dle tohoto vynálezu jsou:

1. Snadnost provedení modifikační reakce; 70 až 90 % konverze je dosaženo za 1 hodinu při teplotě místnosti, takže energetické nároky jsou minimální (pouze míchání).

2. Nízký stupeň znečištění prostředí spojený s modifikační reakcí, protože použité aminy mají při normální teplotě relativně nízkou tenzi par a po skončení reakce je možno je z části, případně celé nezreagované množství, regenerovat použitím vhodných dělicích metod.

3. V případě potřeby lze snadno regulovat výměnnou kapacitu ionexu změnou koncentrace obou skupin účastnících se reakce.

Takto připravených ionexů lze s výhodou použít jako silně bázičských anexů například v separačních procesech při iontové výměnné chromatografii.

Vynález je dále objasněn na příkladech, aniž se na ně omezuje.

Příklad 1

K 50 ml N,N-dimethyl-2-aminoetanolu ve 100 ml baničce bylo přidáno 15 g epoxidovaného kopolymeru 2-hydroxyethylmethakrylátu a ethylenglykoldimethakrylátu se střední velikostí částic ($7 \mu\text{m}$) s obsahem oxiranových skupin 1,53 mmol/g a směs ponechána míchat při teplotě 20°C . Po 0,5; 1; 2 a 48 hodinách byly odebrány vzorky suspenze, které byly po 16 hodinách stání v přebytku 2 N HCl cyklovány 2 N NaOH a 2 N HCl. Po promytí anexu demineralizovanou vodou do neutrální reakce filtrátu, byl tento promyt acetone a sušen na vzduchu do konstantní hmotnosti. Závislost obsahu kvartérních amoniových skupin na době reakce je znázorněna na obrázku. Dobře patrný je rychlý růst konverze oxiranových skupin na kvartérní amoniové skupiny během první hodiny reakce, kdy je dosaženo 68 % konverze. Po 48 hodinách reakce činila konverze 89,5 % teoreticky možné hodnoty.

Příklad 2

4 g téhož nosiče jako v příkladu 1 byly za míchání pod zpětným chladičem zahřívány 1 hodinu na vodní lázni 80°C teplé v 10 ml N,N-dimethyl-2-aminoetanolu. Po ochlazení byl anex zpracován obdobně jako v příkladu 1. Zjištěný obsah kvartérních amoniových skupin byl 1,41 mmol/g (konverze 91,5 %).

Příklad 3

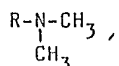
4 g téhož nosiče jako v příkladu 1 byly za míchání pod zpětným chladičem zahřívány 2 hodiny na vodní lázni 70°C teplé ve směsi 11,2 ml N,N-dimethyl-2-aminoethanolu a 2,8 ml ethylalkoholu. Po ochlazení byl anex zpracován obdobně jako v příkladu 1. Zjištěný obsah kvartérních amoniových skupin byl 1,16 mmol/g (konverze 91,5 %).

Příklad 4

Do 2,5 l sulfonační baňky bylo předloženo 1,025 kg N,N-dimethyl-2-aminoethanolu a za míchání bylo přidáno 410 g kopolymeru 2-hydroxyethylmethakrylátu a ethylenglykoldimethakrylátu se střední velikostí částic (20μ , obsah oxiranových skupin 1,21 mmol/g). Ponecháno zvolna míchat 1 hodinu při 25°C . Suspenze pak byla převedena na fritu a amin odsát. Filtrační koláč byl rozmíchán v 10 litrech 2 N HCl a vzniklá suspenze ponechána 6 hodin míchat při teplotě místnosti, kapalný podíl odsát na fritě a filtrační koláč promyt demineralizovanou vodou do neutrální reakce filtrátu. Anex pak byl cyklován 2 litry 2 N NaOH a 2 litry 2 N HCl, promyt demineralizovanou vodou do neutrální reakce filtrátu, promyt acetone, ostře odsát a sušen na vzduchu do konstantní hmotnosti. Bylo získáno 454 g anexu obsahujícího 1,08 mmol/g kvartérních amoniových skupin (89,3 % konverze).

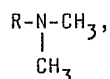
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Porézní hydrofilní ionexy s funkčními skupinami kovalentně vázanými na uhlík oxiranové skupiny nosičů na bázi kopolymerů či epoxidovaných kopolymerů hydroxyalkylesterů nebo glycidylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové se síťujícími monomery obsahujícími v molekule dvě nebo více dvojných vazeb schopných kopolymerace, vyznačené tím, že obsahují jako funkční skupiny výhradně kvarterní amoniové skupiny obecného vzorce



kde R je mono-či polyhydroxyalkyl se 2 až 6 atomy uhlíku, alkynyl se 3 až 6 atomy uhlíku, alkanonyl se 3 až 6 atomy uhlíku, alkylenkarboxylát se 4 až 8 atomy uhlíku nebo aldehyddiacetalový zbytek se 4 až 8 atomy uhlíku.

2. Způsob přípravy porézních hydrofilních ionexů podle bodu 1, vyznačující se tím, že nosič na bázi kopolymerů či epoxidovaných kopolymerů hydroxyalkylesterů nebo glycidylesterů kyseliny akrylové nebo methakrylové se síťujícími monomery obsahujícími v molekule dvě nebo více dvojných vazeb schopných kopolymerace nechá reagovat s terciárním aminem obecného vzorce



kde R má shora uvedený význam.

3. Způsob přípravy podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako aminu se použije N,N-dimethyl-2-aminoetanol.