



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254289

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 12 N 11/14

(22) Přihlášeno 12 03 85

(21) PV 1736-85

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

ČAPKA MARTIN ing. CSc., CZAKOVÁ MARIE ing., PRAHA,
REXOVÁ-BENKOVÁ LUBOMÍRA RNDr. CSc., BRATISLAVA

(54) Způsob výroby anorganických materiálů modifikovaných chemicky
vázanou 3-aminopropyl skupinou

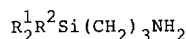
Způsob výroby anorganických materiálů modifikovaných chemicky vázanou 3-aminopropyl skupinou reakcí organokřemičité sloučeniny obecného vzorce $R_1^1 R_2^2 Si(CH_2)_3 NH_2$, kde R^1 představuje metoxy nebo etoxy skupinu, R^2 metoxy, etoxy, případně metyl skupinu s porézním nebo neporézním keramickým nosičem, přičemž keramický nosič je podroben předchozímu působení kyseliny chlorovodíkové, bromvodíkové, případně fluorovodíkové. Tyto látky se mohou uplatnit jako nosiče katalyzátorů, enzymů, jako plniva kompozitních materiálů, případně v chromatografii.

Vynález se týká způsobu výroby anorganických materiálů modifikovaných 3-aminopropyl skupinu.

V technických oborech jako immobilizace enzymů, heterogenizace homogenních katalyzátorů, příprava kompozitních materiálů, kapalinová chromatografie se uplatňují anorganické materiály jako silikagel, alumina, poresní sklo, oxid titaničitý modifikované organokřemičitými sloučeninami, které na jejich povrch zavádějí různé funkční skupiny (například E. Grushka: Bonded stationary phase in chromatography, Ann Arbor 1972; E.R. Myears, J.S. Long (ed.): Film forming compositions, Part III, M. Dekker, New York, 1979; K.K. Unger: Porous silica, Elsevier, New York 1979; R.A. Messing: Immobilized enzymes for industrial reactors, Academic Press, New York 1975; H.H. Weetal: Methods in Enzymology, 44, 135 (1976)).

Mezi touto širokou škálou materiálů byla dosud věnována jen nepatrná pozornost levným a snadno přístupným keramickým materiálům. Rovnoměrná funkcionalizace keramického povrchu probíhala dosud obtížně, vzhledem k nerovnoměrnosti povrchových hydroxylových skupin, v některých případech i přítomnosti základních center. Tyto obtíže odstraňují látky podle vynálezu využívající keramické materiály po předchozím ošetření halogenvodíkovými kyselinami, které aktivují povrch keramického materiálu pro následnou reakci s aminopropylalkoxysilany.

Podstatou vynálezu je způsob výroby anorganických materiálů s chemicky vázanou 3-aminopropyl skupinou vzniklých reakcí organokřemičité sloučeniny obecného vzorce



kde R^1 - představuje metoxy nebo etoxy skupinu

R^2 - metoxy, etoxy, případně metyl skupinu

s porézním keramickým nosičem, přičemž jsou keramické materiály předchozímu působení kyseliny chlorovodíkové, bromovodíkové, případně fluorovodíkové. Tyto materiály jsou snadno připravitelné neboť potřebné keramické materiály jsou komerčně dostupné v širokém rozmezí zrnitosti i tvaru částic, stejně jako velikosti povrchu i průměru porů, takže lze volit vhodný materiál podle požadavků aplikace (například lze použít drcenou porovinu, nebo keramické korálky).

Ošetření keramiky halogenvodíkovými kyselinami je velmi jednoduché a v závislosti na teplotě a koncentraci kyseliny spočívá v několikaminutovém až několikahodinovém styku keramiky s kyselinami a následném promytí vodou a případně sušení. Rovněž potřebná organokřemičitá činidla jsou běžně dostupná, neboť se často používají v technické praxi pro zlepšení mechanických vlastností polymerních kompozitů.

Vlastní reakci mezi keramickým materiálem a organokřemičitým činidlem lze provádět v běžných rozpouštědlech, případně i ve vodě. Vzhledem k tomu, že reakcí vzniká etanol, je zvláště výhodné použití toluenu jako rozpouštědla a následující odstranění etanolu azeotropickou destilací.

Vzájemný poměr anorganického materiálu a organokřemičitého činidla se řídí jednak zamyšlenou aplikací, jednak velikostí povrchu keramického materiálu, lze však předpokládat, že při monomolekulárním pokrytí povrchu zaujme jedna 3-aminopropyl skupina přibližně 0,25 až 1 nm² dostupného povrchu. Vlastní reakce se provádí za teploty od 15 °C do teploty varu použitého rozpouštědla. Po provedené modifikaci je výhodné promýt modifikované materiály rozpouštědly, odstraňujícími přebytek činidla, velmi často bývá účelné takto připravený materiál sušit.

Pro dosažení vysokých užitečných vlastností připraveného produktu je vhodné keramický materiál před vlastní reakcí s organokřemičitým činidlem vystavit působení kyseliny chlorovodíkové, bromovodíkové, bromovodíkové, případně fluorovodíkové.

Dále uvedené příklady charakterizují anorganické materiály podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly nebo omezovaly.

P ř í k l a d 1

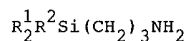
Ke 20 g 3-aminopropyl(metyl)diethoxysilanu ve 400 ml toluenu bylo přidáno 140 g keramických korálek, které byly předtím vystaveny 1/2 h působení HF, promyty vodou a sušeny, směs byla 4 h udržována ve varu, oddestilováno 200 ml toluenu, reakční směs zfiltrována, promyta 5 x 500 ml toluenu a sušena při 80 °C po 5 h. Bylo získáno 139 g upraveného nosiče, ve kterém byly titrací určeny aminoskupiny v koncentraci 1,2 umol aminoskupin na 1 m² nosiče.

P ř í k l a d 2

50 g poroviny (Lachema), užívané jako nosič v plynové chromatografii bylo vařeno po 2 h ve směsi 5 dílů kyseliny chlorovodíkové, 1 dílu kyseliny bromvodíkové a 100 dílů vody, nosič byl poté několikrát promyt vodou, vysušen a vložen do směsi 200 ml toluenu a 20 g 3-aminopropyltrimethoxysilanu. Tato směs byla poté zpracována postupem popsaným v příkladu 1. Bylo získáno 48 g upraveného nosiče, ve kterém byla titrací zjištěna koncentrace amino skupin 1,1 umol.m⁻².

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby anorganických materiálů modifikovaných chemicky vázanou 3-aminopropyl skupinou reakcí organokřemičité sloučeniny obecného vzorce



kde R¹ představuje metoxy nebo etoxy skupinu

R² metoxy, etoxy, případně metylskupinu

s porézním nebo neporézním keramickým nosičem vyznačený tím, že keramický nosič je podroben předchozímu působení kyseliny chlorovodíkové, bromovodíkové, případně fluorovodíkové.