



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 500

(11) (B1)

[13]

(51) Int. Cl.⁴

C 08 B 15/00

(22) Přihlášeno 18 12 87

(21) PV 9489-87.I

(40) Zveřejněno 14 03 89

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

LENFELD JIŘÍ ing. CSc., PRAHA, GEMEINER PETER ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Magnetický kompozitní celulókový nosič a způsob jeho výroby

(57) Podstatou řešení je magnetický kompozitní celulókový nosič sestávající z gelu regenerované celulózy nabotnané ve vodě, v němž je rozptýlen materiál s magnetickými vlastnostmi ve formě částic libovolného tvaru o průměrné velikosti od 0,01 do 100 mikrometrů, v množství od 0,1 do 85 % v suchém kompozitním nosiči, a které mají tvar sférických částic o velikosti od 10 do 30 μm . Způsob výroby magnetického kompozitního celulózového nosiče podle řešení spočívá v tom, že se viskóza smíchá s magnetickým materiálem, který nereaguje s viskózou, získaná směs se disperguje v kapalině nemísitelné s vodou a inertní vůči dispergované fázi. Disperze se zahřeje na 60 až 100 °C po dobu 5 minut až 2 hodin, solidifikované částice se odsají a regeneruje se v nich celulóza. Význam spočívá v účelné kombinaci magnetického materiálu s regenerovanou celulózou.

Vynález se týká magnetického kompozitního celulózového nosiče, s nímž lze manipulovat působením vnějšího magnetického pole, a způsobu jeho výroby.

Celulóza, zvláště pak ve sférické formě (čs. AO 172 640), a od ní odvozené deriváty a kompozitní materiály (čs. AO 227 506, 228 489, 230 321, 235 143, 236 546), nalezla významné uplatnění jako separační médium při izolacích biopolymerů v kolonovém nebo vsádkovém uspořádání. Ve srovnání s jinými polysacharidovými nosiči používanými v této oblasti jsou její předností zejména lepší mechanické vlastnosti a vyšší chemická stabilita vedle srovnatelných nespecifických sorpcí.

Velkého významu nabývají magnetické kompozitní částice vzhledem ke své základní vlastnosti - možnosti manipulace působením magnetického pole. Této vlastnosti se využívá například v heterogenních katalytických procesech, kde katalyzátor je vázán na magnetické částice, pohybující se, případně rotující vlivem otáčivého magnetického pole v reakční směsi. To umožňuje pracovat bez mechanických míchadel, která mohou porušit pevnou fázi systému a je možno pracovat ve zcela uzavřených reaktorech. Po skončení reakce lze částice z reakční směsi snadno izolovat. Magnetické částice je možno transportovat vlivem magnetického pole například v krevním řečišti, kdy je výhodná i jejich snadná detekce Roentgenovým zářením. Sorpčních vlastností magnetických sorbentů spojených s možností snadné separace fází lze využít v magnetoafinitní chromatografii. Široké uplatnění v reaktorových a kolonových procesech mají magnetické ionexy. Magnetické částice mohou vytvořit i vysoce účinná filtrační lože.

V závislosti na dané aplikaci musí mít magnetické částice určité speciální vlastnosti jak z hlediska magnetické fáze kompozitu, tak z hlediska fáze funkční, nemagnetické. Je třeba pracovat s magnetickými materiály s vysokou schopností magnetizace, aby bylo možno dosáhnout co největšího magnetického efektu působením běžně dostupných magnetických polí. Jako magnetická média se většinou používají látky feromagnetické (feromagnetické kovy, jejich slitiny a oxidy), aplikovány však byly i materiály paramagnetické. Některé aplikace vyžadují, aby částice byly magnetizovány jen po dobu působení magnetického pole, v jiných je výhodná permanentní magnetizace částic.

Nemagnetická funkční složka kompozitních částic je většinou tvořena polymerem, ať už syntetickým nebo přírodního původu. Existují však i magnetické kompozity na anorganické bázi. Vlastnosti použité nemagnetické složky závisí na aplikaci kompozitu. Pro některé účely jsou vhodné materiály neobsahující chemické funkční skupiny, například polyethylen, zavedení funkčních skupin může mít za následek například zvýšenou hydrofilitu nebo afinitu nemagnetické složky vůči iontům magnetických kovů, jako je tomu například u polyakrylové kyseliny nebo poly(dimethylamino-ethylmethakrylátu). Z přírodních polymerů byly použity například škrob a proteiny, z anorganických silikagel.

Magnetické kompozitní částice se v podstatě připravují dvěma způsoby. Buď se na povrchu předem připravených neporézních nebo porézních částic z nemagnetického materiálu vysráží, nasorbují nebo chemicky naváže magnetická složka kompozitu, nebo se magnetická složka suspenduje v monomeru, roztoku či tavenině polymeru a tato směs se pak převede na kompozitní částice suspenzní metodou.

Způsob přípravy, vycházející z předem připravených částic nemagnetického funkčního materiálu má nevýhodu v tom, že se magnetická složka deponuje na povrchu nemagnetické složky. To může mít za následek postupný úbytek magnetických vlastností desorpcí magnetické složky, resp. kontaminací okolního prostředí. Magnetická složka může blokovat aktivní povrch nemagnetické složky, případně ucpávat póry porézního materiálu a tím snižovat přístupnost vnitřního aktivního povrchu. Některým aplikacím vadí přímý kontakt prostředí s magnetickou složkou. Výhodou daného postupu je možnost přímé a jednoduché magnetizace existujících sorpčních materiálů.

Z výše uvedených důvodů jsou výhodnější postupy suspenzní. Takto vzniklé materiály mají

magnetickou složku pevně fyzikálně resp. fyzikálně chemicky vázanou ve hmotě nemagnetické složky a jsou touto složkou kryty. Aktivní povrch ani porézní struktura nejsou magnetickým materiálem blokovány. Nevýhodou jsou poměrně složité podmínky přípravy, zejména v případě suspenzní polymerizace.

Podstata magnetického kompozitního celulózového nosiče podle vynálezu spočívá v tom, že sestává z gelu regenerované celulózy nabotnalé ve vodě, v němž je rozptýlen materiál s magnetickými vlastnostmi ve formě částic libovolného tvaru o průměrné velikosti od 0,01 do 100 μm , v množství od 0,1 do 85 % v suchém kompozitním nosiči, a které mají tvar sférických částic o velikosti od 10 do 3 000 μm .

Jako materiály s magnetickými vlastnostmi se používají feromagnetické a paramagnetické látky vybrané ze skupiny látek zahrnujících čisté kovy nebo jejich slitiny a oxidy.

Podstata způsobu výroby magnetického kompozitního celulózového nosiče podle vynálezu spočívá v tom, že se viskóza míchá s magnetickým materiálem, který nereaguje s viskózou, ve hmotnostních poměrech od 100:0,01 až 100:50, získaná směs se disperguje v kapalině nemísitelné s vodou a inertní vůči dispergované fázi, ve hmotnostních poměrech 1:1 až 1:20, disperze se zahřeje na teplotu 60 až 100 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 5 minut až 2 hodin, solidifikované částice se odsají a regeneruje se v nich celulóza známými způsoby.

Význam vynálezu spočívá v účelné kombinaci magnetického materiálu s regenerovanou celulózou. Využívá vlastnosti magnetických materiálů magnetizovat se působením magnetického pole a tvarovatelnosti celulózy na sférický produkt s regulovatelnou velikostí zrna a dobrými mechanickými vlastnostmi pro práci v reaktorech, kolonách a na filtrech. Celulózový gel je dostatečně soudržný při působení obvyklých mechanických vlivů, kromě toho je však také porézní, hydrofilní a penetrabilní sorbátem. Jeho základní chemické vlastnosti zůstanou uvedením magnetických částic do celulózové hmoty v podstatě zachovány a také magnetický materiál si zachovává v přítomnosti celulózového gelu své magnetické vlastnosti, čímž umožňuje manipulovatelnost celého systému působením magnetického pole.

Magnetické kompozitní sorbenty podle vynálezu jsou vhodné jako meziprodukty pro výrobu ionexů, nosiče katalyzátorů a biologicky aktivních látek při syntézách v reaktorech míchaných rotujícím magnetickým polem, jako chromatografické sorbenty zejména pro magnetoafinitní chromatografii a filtrační materiály.

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

P ř í k l a d 1

Směs (30 g) vzniklá rozmícháním 2,4 g feritového prachu a 30 g viskózy byla za intenzivního míchání suspendována v 90 ml chlorbenzenu s přísávkem 120 mg kyseliny olejové. Suspenze byla zahřívána 30 minut na 90 $^{\circ}\text{C}$. Vzniklý sférický produkt byl izolován a promyt 1 000 ml vroucí vody. Byl tvořen sférickými částicemi o velikosti 50 až 400 μm .

P ř í k l a d 2

Směs (30 g) vzniklá rozmícháním 1,2 g feritového prachu ve 3 ml vody a smícháním se 30 g viskózy byla za intenzivního míchání suspendována v 90 ml chlorbenzenu s přísávkem 6 mg kyseliny olejové. Dále se postupovala jako v příkladu 1. Vzniklý produkt byl tvořen částicemi o velikosti 200 až 2 500 μm .

P ř í k l a d 3

Směs (30 g) vzniklá rozmícháním 7,2 g feritového prachu ve 3 ml vody a smícháním se 30 g viskózy byla za intenzivního míchání suspendována v 90 ml dichlorbenzenu s přísávkem

120 mg kyseliny olejové. Dále se postupovalo jako v příkladu 1. Vzniklý produkt byl tvořen sférickými částicemi o velikosti 100 až 600 μm .

P ř í k l a d 4

Stejný postup jako v příkladu 1 s oxidem železitým. Vzniklý produkt byl tvořen sférickými částicemi o velikosti 50 až 400 μm .

P ř í k l a d 5

Stejný postup jako v příkladu 1 s oxidem železnatoželezitým. Vzniklý produkt byl tvořen sférickými částicemi o velikosti 50 až 400 μm .

P ř í k l a d 6

Stejný postup jako v příkladu 1 s železným prachem. Vzniklý produkt byl tvořen sférickými částicemi o velikosti 50 až 400 mikrometrů.

P ř í k l a d 7

Stejný postup jako v příkladu 1 s niklovým prachem. Vzniklý produkt byl tvořen sférickými částicemi o velikosti 50 až 400 mikrometrů.

P ř í k l a d 8

Stejný postup jako v příkladu 1 s prachem slitiny samarium-kobalt. Vzniklý produkt byl tvořen sférickými částicemi o velikosti 50 až 400 μm .

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Magnetický kompozitní celulózový nosič manipulovatelný působením vnějšího magnetického pole, vyznačený tím, že sestává z gelu regenerované celulózy nabitelné ve vodě, v němž je rozptýlen materiál s magnetickými vlastnostmi ve formě částic libovolného tvaru o průměrné velikosti od 0,01 do 100 μm , v množství od 0,1 do 85 % v suchém kompozitním nosiči, a které mají tvar sférických částic o velikosti od 10 do 3 000 μm .

2. Magnetický kompozitní celulózový nosič podle bodu 1, vyznačený tím, že magnetický materiál je tvořen feromagnetickými nebo paramagnetickými látkami vybranými ze skupiny látek zahrnujících čisté kovy, jejich slitiny a oxidy.

3. Způsob výroby magnetického kompozitního celulózového nosiče podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se viskóza smíchá s magnetickým materiálem, který nereaguje s viskózou, ve hmotnostních poměrech od 100:0,01 až 100:50, získaná směs se disperguje v kapalině nemísitelné s vodou a inertní vůči dispergované fázi, ve hmotnostních poměrech 1:1 až 1:20, disperze se zahřeje na teplotu 60 až 100 °C po dobu 5 minut až 2 hodin, solidifikované částice se odsají a regeneruje se v nich celulóza.