

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

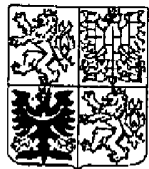
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2620-95

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06. 10. 95**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 04. 97**
(Věstník č. 4/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

G 01 N 30/48
G 01 N 3/56
C 08 J 7/04

(71) Přihlášovatel:

Vozka Stanislav RNDr. CSc., Praha, CZ;

(72) Původce:

Vozka Stanislav RNDr. CSc., Praha, CZ;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Polymerní sorbenty pro chromatografii
a způsob jejich přípravy**

(57) Anotace:

Polymerní sorbenty na bázi glycidylmethrakrylátu zpevněné polymerací vnitřních epoxidových skupin, jejichž povrch je pokryt vrstvou polyfunkčního alkoholu, který je síťován a chemicky vázán na matrici sorbentu a obsahuje uzavřené nebo hydrolyzované epoxidové skupiny nebo jiné aktivní skupiny, deriváty sorbentu s vázanými aminoskupinami, estery karbonových nebo jiných kyselin a sorbenty obsahující skupiny vázané etherovou vazbou.

CZ 2620-95 A3

POLYMERNÍ SORBENTY PRO CHROMATOGRAPHII A ZPŮSOB JEJICH PŘÍPRAVY

Oblast techniky:

Vynález se týká chromatografických separačních technik použitelných v analytické chemii a v laboratorní nebo průmyslové separaci látek.

Dosavadní stav techniky:

Polymerní sorbenty pro kapalinovou a plynovou chromatografii jsou známy více než čtyřicet let. Po homogenních gelech typu Sephadexu (Pharmacia), které přišly na trh v padesátých letech, se v letech šedesátých objevily nové typy rigidních materiálů, jejichž póry zůstávaly zachovány i poté, co z nich byla odstraněna kapalina (například Styragel firmy Waters). V sedmdesátých letech se pak objevily i hydrofilní materiály tohoto typu použitelné pro chromatografii ve vodných roztocích i v organických rozpouštědlech (například Separon HEMA - Laboratorní přístroje). Tyto materiály připravené polymerací hydroxyethylmethakrylátu nebo jiných hydrofilních monomerů za podmínek, při nichž dochází k separaci fází, jsou povrchově upravovány za účelem zvýšení hydrofility (například Separon HEMA BIO - Tessek).

V sedmdesátých letech byly na ÚMCH ČSAV Praha vyvinuty i plně porézní rigidní sorbenty na bázi glycidylmethakrylátu. Sorbenty připravené rovněž polymerací, při které dochází k separaci fází, jsou pouze středně polární a vodou se smáčí jen obtížně. Teprve poté, co jsou epoxidové skupiny glycidylmethakrylátu hydrolyzovány, vzniká hydrofilní sorbent vhodný pro chromatografii ve vodě. Stejně jako ostatní materiály tohoto typu mají i glycidylmethakrylátové sorbenty určitou zbytkovou botnavost. Kromě toho bývá často zpochybňována úplná hydrolýza špatně přístupných epoxidových skupin sorbentu, které mohou nežádoucím způsobem měnit jeho vlastnosti. Glycidylmethakryláty, jakkoli mají po hydrolýze na jednu skupinu monomeru dvě hydroxylové skupiny, mají stále nižší hydrofilitu než měkké polysacharidové gely a jeví za jistých podmínek hydrofobní interakce.

Podstata vynálezu:

Shora uvedené nevýhody se neprojevují u sorbentů na bázi glycidylmethakrylátu dle vynálezu. Předmětem vynálezu jsou sorbenty vyrobené suspensí kopolymerací glycidylmethakrylátu a dalších monomerů, přičemž tyto sorbenty mohou být zpevněny polymerací epoxidových skupin nalézajících se v matrici sorbentu a jejich povrch je pokryt vrstvou polyfunkčního alkoholu, který je síťován a chemicky vázán na matrici sorbentu a může obsahovat epoxidové skupiny. Předmětem vynálezu je rovněž způsob provedení polymerace epoxidových skupin a vytvoření vrstvy polyfunkčního alkoholu. Předmětem vynálezu jsou dále deriváty shora popsanych sorbentů s vázanými aminoskupinami, estery karbonových nebo jiných kyselin a sorbenty obsahující skupiny vázané etherovou vazbou a sorbenty s vázanou sulfoskupinou.

Sorbenty dle vynálezu jsou připravovány vytvořením chemicky vázané vrstvy polyalkoholu tak, že se sorbent po ukončení polymerace převede do roztoku alkalického hydroxidu, který obsahuje polyfunkční alkohol nebo směs alkoholů, poté je část vody ze sorbentu odstraněna sušením v inertní atmosféře nebo ve vakuu a dále je takto připravený derivát vystaven působení epichlorhydrinu nebo diepoxybutanu nebo směsi rozpouštědel obsahujících epichlorhydrin nebo diepoxybutan.

Vytvození sorbentů dle vynálezu se provádí polymerací epoxidových skupin obsažených v matrici polymeru v inertním organickém rozpouštědle za působení katalyzátoru typu Lewisovy kyseliny, například bortrifluoridu.

Vzniklý sorbent obsahuje v polyhydroxylové vrstvě epoxidové skupiny, které mohou být podrobeny další reakci - aminolýze, alkoholýze, hydrolýze nebo reakci s kyselinami. Sorbent po hydrolýze epoxidových skupin nebo alkoholýze vícefunkčním alkoholem může být vystaven působení chloridů nebo anhydridů karboxylových kyselin, kyslíčků nebo kyselin anorganických a dalších reaktivních derivátů jako jsou sulfony. Vzniká tak celé spektrum sorbentů, jejichž polymerní matrice je izolována povrchovou vysoce hydrofilní vrstvou, které neobsahují v matrici špatně přístupné nezreagované epoxidové skupiny a jsou vysoce mechanicky pevné díky vzniku příčných etherových vazeb.

Příklad provedení:

Příklad 1

Sférické polymerní částice glycidylmethakrylátu byly vyrobeny suspenzní polymerací směsi částečně hydrolyzovaného glycidylmethakrylátu, ethyldimethakrylátu a cyklohexanolu ve vodě. Po vymytí nezreagovaných látek, vysušení a vytřídění podle velikosti byla frakce o střední velikosti částic $10\text{ }\mu\text{m}$ suspendována v toluenu (p.a., Lachema) do kterého byl přidán etherát bortrifluoridu (Fluka) v množství 0,1 %. Směs byla ponechána stát 24 hod. při teplotě $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pak byl sorbent promyt acetonem a vodou a převeden do roztoku, který obsahoval 10 % NaOH (p.a., Lachema) a 10 % glycerinu (č., Lachema). Směs byla odsáta na fritě, převedena do baňky a sušena ve vakuu vodní vývěvy při teplotě $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 12 hod. Baňka byla zavzdušněna dusíkem, byl do ní přidán epichlorhydrin (pract., Fluka) a směs byla zahřívána na teplotu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 4 hodin. Vzniklý sorbent byl po odstranění epichlorhydrinu promyt acetonem, vodou do neutrální reakce a vysušen.

Příklad 2

Sorbent připravený podle příkladu 1 byl hydrolyzován v 0,1 M HClO_4 po dobu 12 hod. při teplotě $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po ukončení reakce byl sorbent promyt vodou do neutrální reakce a vysušen. Výsledný sorbent byl vysoce hydrofilní.

Příklad 3

Sorbent připravený podle bodu 1 byl podroben alkoholýze působením glycerinu s obsahem 10 % vody a 2 % NaOH. Po ukončení reakce byl sorbent promyt vodou do neutrální reakce a vysušen. Vzniklý sorbent obsahoval vázané molekuly glycerinu a byl vysoce hydrofilní.

Příklad 4

Sorbent připravený podle bodu 1 byl podroben alkoholýze působením butanolu s obsahem 1 % HClO_4 (70 %, VEB Laborchemie). Po ukončení reakce byl sorbent promyt vodou do neutrální reakce a vysušen. Vzniklý sorbent obsahoval butylovou skupinu vázanou etherovou vazbou.

Příklad 5

Sorbent připravený podle bodu 1 byl podroben reakci s trimethylaminem tak, že k němu byl přidán roztok (5 %) trimethylaminhydrochloridu ve vodě a po rozmíchání roztok NaOH ve vodě obsahující molární dvojnásobek hydroxidu v poměru k

trimethylaminu. Po dobu 4 hod. při teplotě 25 °C probíhala reakce. Po jejím ukončení byl sorbent promyt vodou do neutrální reakce a vysušen. Vznikl silný anex s vázaným kvarterním aminem.

Příklad 6

Sorbent připravený podle bodu 1 byl podroben reakci s diethylaminem tak, že k němu byl přidán roztok (5 %) diethylaminhydrochloridu ve vodě a po rozmíchání roztok NaOH ve vodě obsahující molární dvojnásobek hydroxidu v poměru k trimethylaminu. Po dobu 4 hod. při teplotě 25 °C probíhala reakce. Po jejím ukončení byl sorbent promyt vodou do neutrální reakce a vysušen. Vznikl slabý anex s vázaným terciálním aminem.

Příklad 7

Sorbent připravený podle bodu 2 byl převeden do toluenu, bylo přidáno 10 % stearylchloridu na váhu sorbentu a směs byla ponechána stát 2 hod. Pak byl sorbent promyt acetonem a usušen. Vznikl sorbent s vázaným esterem kyseliny stearové.

Příklad 8

Sorbent připravený podle bodu 2 byl převeden do toluenu, bylo přidáno 10 % acetanhydridu na váhu sorbentu a směs byla ponechána stát 2 hod. Pak byl sorbent promyt acetonem a usušen. Vznikl vázaný ester kyseliny octové.

Příklad 9

Sorbent připravený podle bodu 1 byl vnesen do roztoku siřičitanu draselného a ponechán stát 3 hodiny. Pak byl promyt vodou a usušen. Vznikl sorbent s vázanou sulfonylovou skupinou.

Příklad 10

Sorbent připravený podle bodu 1 byl vnesen do roztoku kyseliny citronové 50 % a ponechán stát 24 hodin při teplotě 50 °C. Pak byl promyt vodou a usušen. Vznikl sorbent s vázanou karboxylovou skupinou.

Příklad 11

Sorbent připravený podle bodu 2 byl převeden do směsi 10 dílů vody, 1 díl NaOH a 1 díl butansulfonu a ponechán za míchání 2 hod. při teplotě 60 °C. Pak byl sorbent promyt acetonem, vodou do neutrální reakce a usušen. Vznikl sorbent s vázanými sulfonylovými skupinami.

6784

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Sorbent vyrobený suspensí kopolymerací glycidylmethakrylátu a dalších monomerů, vyznačený tím, že jeho povrch je pokryt vrstvou polyfunkčního alkoholu, který je síťován a chemicky vázán na matrici sorbentu a obsahuje uzavřené nebo hydrolyzované epoxidové skupiny, přičemž tento sorbent může obsahovat v matrici etherové můstky.

3. Způsob vytvoření etherových vazeb v sorbentu dle ^{nároku} bodu 1, vyznačený tím, že se provádí polymerace epoxidových skupin obsažených v matrici polymeru v inertním organickém rozpouštědle za působení katalyzátoru typu Lewisovy kyseliny, například bortrifluoridu.

3. Způsob vytvoření chemicky vázané vrstvy na sorbentu dle ^{nároku} bodu 1, vyznačený tím, že se sorbent po ukončení polymerace převede do roztoku alkalického hydroxidu, který obsahuje polyfunkční alkohol nebo směs alkoholů, pak je část vody ze sorbentu odstraněna sušením v inertní atmosféře nebo ve vakuu a dále je takto připravený derivát vystaven působení epichlorhydrinu, butandiepoxidu či epoxypropanolu nebo směsi rozpouštědel obsahujících epichlorhydrin, butandiepoxid nebo epoxypropanol.

4. Sorbent dle ^{nároku} bodu 1 vyznačený tím, že epoxidové skupiny, které obsahuje, jsou hydrolyzované vodou za kyselé nebo bazické katalýzy.

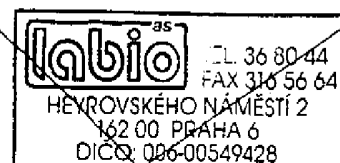
5. Sorbent podle ^{nároku} bodu 1 vyznačený tím, že na místě epoxidových skupin jsou vázány skupiny sekundárního, terciárního, nebo kvarterního aminu vzniklé jejich aminolýzou.

6. Sorbent podle ^{nároku} bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje vázaný ester karboxylové kyseliny vzniklý reakcí kyseliny s epoxidovou skupinou nebo esterifikací hydroxylových skupin chloridy nebo anhydridy kyselin.

7. Sorbent podle ^{nároku} bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje vázaný ester anorganické kyseliny, který vznikne reakcí hydroxylových skupin sorbentu s oxidem, kyselinou nebo chloridem kyseliny.

8. Sorbent podle ^{nároku} bodu 1 vyznačený tím, že obsahuje aktivní skupiny jako alkyly, arily karboxyly nebo alkylsulfonové kyseliny vázané etherovou vazbou, vzniklé reakcí epoxidové skupiny s derivátem obsahujícím hydroxylové skupiny nebo vazbou reaktivní sloučeniny na hydroxylové skupiny sorbentu.

9. Sorbent podle ^{nároku} bodu 1 vyznačený tím, že obsahuje vázanou sulfonovou kyselinu vzniklou reakcí epoxidové skupiny s oxidem siřičitým nebo siřičitany.



Handwritten signature: Stanislav Votava