

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 307 690

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

*B01F 3/12* (2006.01)  
*B01F 3/08* (2006.01)  
*B01D 12/00* (2006.01)  
*B82B 1/00* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2011-100**  
(22) Přihlášeno: **28.02.2011**  
(40) Zveřejněno: **03.04.2013**  
**(Věstník č. 14/2013)**  
(47) Uděleno: **09.01.2019**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **20.02.2019**  
**(Věstník č. 8/2019)**

(56) Relevantní dokumenty:

T. Nakagawa, M. Soga, Journal of Non-Cr. Solids, vol. 260, str. 167-174, (1999); K.-H. ass, Current Opinion in Solid State and Mat. Sci. , vol. 4, str. 571-580, (1999); K. Yamahara, Journal of Non-Cr. Solids, vol. 349, str. 341-346, (2004).  
EP 1674151; EP 1350556; EP 1568347.

(73) Majitel patentu:

Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:

Ing. Petr Ptáček, Ph.D., Čáslav, CZ  
Ing. Tomáš Opravil, Ph.D., Troubsko, CZ  
Ing. František Šoukal, Ph.D., Velké Meziříčí, CZ  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc., Lomnice, CZ

(54) Název vynálezu:

**Způsob úpravy povrchu nanočástic vodných disperzních systémů pro nanášení organických hydrofobních vrstev s použitím azeotropické destilace**

(57) Anotace:

Způsob úpravy povrchu nanočástic disperzních systémů na bázi anorganického oxidu pro nanášení organických vrstev s využitím procesu výměny rozpouštědla vodných disperzních systémů za organické prostředí azeotropickou destilací. Takto upravený systém umožňuje řízenou modifikaci povrchu nanočástic hydrofobní vrstvou.

CZ 307690 B6

## Způsob úpravy povrchu nanočástic vodných disperzních systémů pro nanášení organických hydrofobních vrstev s použitím azeotropické destilace

### 5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu úpravy povrchu nanočástic anorganického oxidu vodných disperzních systémů zahrnujícího proces výměny vodného rozpouštědla nanočástic anorganického oxidu za organické rozpouštědlo, který se provede azeotropickou destilací. Takto upravený systém  
10 umožňuje řízenou modifikaci povrchu hydrofobní vrstvou.

### Dosavadní stav techniky

15 Výroba senzorů, selektivních membrán, speciálních filtrů, nosičů katalyzátorů na bázi oxidu křemičitého, hlinitého nebo zirkoničitého v prvním kroku vyžaduje přípravu časové a teplotně stabilních a chemický odolných substrátů s relativně velkým povrchem a úzkým rozdělením velikostí pórů a s možnostmi nanášení dalších látek, které jsou důležité z hlediska technické aplikace. V dalším kroku se provádí vlastní nanášení aktivních látek, jejichž charakter často  
20 vyžaduje, aby nanášení probíhalo v režimu normálních nebo alespoň ne příliš vysokých teplot.

Zatímco první krok si často vyžaduje režim vyšších teplot, ve druhém kroku je potřebné se naopak zvýšené teplotě vyhnout. Z ekonomických i technických důvodů a také z hlediska homogenity při zachování relativně velkého povrchu je výhodné, aby proces formování substrátu  
25 probíhal za relativně nízkých teplot, kdy může být nanášena vrstva aktivních látek dříve, než dojde k uzavření otevřených pórů substrátu. Takové podmínky je možné dosáhnout nanášením látky na povrch zpevněných koloidních částic, který je ošetřen tak, že je schopen přijmout funkční skupiny této látky anebo je možné tyto látky, nanést přímo na povrch oddělených koloidních částic a následně provést zpevnění systému při teplotách, které nevedou k degradaci  
30 nanášené látky.

V současné době se používají jako substráty čisté přírodní nebo syntetické materiály, které vždy nespĺňují všechny požadavky na čistotu, povrch a podobně, nebo jejich cena je příliš vysoká. Využívá se také možnost náhrady těchto kompaktních substrátů uspořádanou soustavou vláken,  
35 nebo se využívají různé typy vat, textilií apod.

V mnoha případech je substrát spolu s aplikovanou vrstvou vystaven nejen tepelnému, ale také mechanickému namáhání. Je tedy nutné použít kompaktní systém. Pro získání takových materiálů se proto vychází z amorfních soustav, které se připraví například metodou sol-gel. Sol-gel metoda našla rozsáhlé uplatnění v mnoha oblastech výzkumu a vývoje nových typů  
40 materiálů. Technika umožňuje přípravu zcela nových struktur, které nemohou být syntetizovány s použitím jiných metod. Bývá také často hodnocena jako ideální cesta pro přípravu hybridních organicko-anorganických kompozitů, v nichž je organický materiál ukotven do anorganické matrice. Příprava kompozitů sol-gel metodou je výhodná zejména proto, že se v jejím průběhu nedosahuje teploty rozkladu organických molekul, jak uvádí publikace [i], pojednávající o přípravě hydrofobního filmu na povrchu Ge substrátu s použitím sol-gel metody, při které však nebyla použita ani navržena metoda řízení složení rozpouštědla azeotropickou destilací. Další  
45 výhoda spočívá v tom, že nedochází k pyrolýze organické (polymerní) sítě v průběhu sušení a slinování, jak je zmíněno v publikaci [ii]. Tato publikace se týká přípravy organicko-anorganických kompozitů metodou sol-gel za použití různých typů alkoxidových prekurzorů (I.–IV. typ). Jedná se tak o jednu z možných oblastí použití azeotropní esterifikace k řízení průběhu hydrolyzy a povrchové úpravy, které je podstatou vynálezu.

Složení sloučenin, které jsou v přípravě těchto materiálů běžně používány, lze například pro  
55 alkoxidové prekurzory prvního typu vystihnout obecným vzorcem

$R'_{(4-x)}Si(OR)_x$ , kde  $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ;  $R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$  a  $x$  nabývá hodnot od 1 do 3. Nezanedbatelnou výhodou tohoto postupu je možnost syntézy homogenního produktu s minimálním obsahem příměsí (obsah nečistot  $< 10^{-7}$  % [iii]). Publikace [iii] v kapitole II (strana 96) uvádí vysokou čistotu jako výhodu materiálů připravených rozkladem organických sloučenin křemíku. Použití azeotropní esterifikace podle vynálezu k řízení průběhu hydrolyzy a povrchové úpravy, výhodu vysoké čistoty negativně neovlivňuje.

Zastoupení příměsí je tak limitováno pouze čistotou použitých prekurzorů, jak je zřejmé z publikace [iv], popisující viskozitu skel připravených sol-gel metodou, kde je zdůrazněna možnost přípravy velmi čistých systémů s použitím sol-gel metody. Použití azeotropní esterifikace k řízení průběhu hydrolyzy a povrchové úpravy, výhodu vysoké čistoty negativně neovlivňuje.

### 15 Podstata vynálezu

Výše uvedený požadavek řeší způsob přípravy disperzních systémů stabilních v nevodném prostředí podle vynálezu.

20 Vynález se týká způsobu úpravy povrchu nanočástic anorganického oxidu vodných disperzních systémů pro nanášení organických vrstev zahrnujícího proces výměny vodného rozpouštědla nanočástic anorganického oxidu za organické rozpouštědlo, který se provede azeotropickou destilací výchozí směsi obsahující vodné rozpouštědlo disperzního systému nanočástic a organické rozpouštědlo schopné tvořit s vodným rozpouštědlem azeotropní směs s minimem 25 teploty varu, přičemž množství organického rozpouštědla výchozí směsi je větší než množství organického rozpouštědla v azeotropní směsi.

Azeotropní směs může podle výhodného provedení obsahovat další organická rozpouštědla.

30 Disperzní systém se způsobem podle vynálezu odvodní a je-li to třeba, také se zbaví přídavku pomocných látek azeotropickou destilací. V takto upraveném systému lze vodné rozpouštědlo buď kompletně nahradit organickým, nebo významně snížit jeho množství a v průběhu povrchové úpravy udržovat koncentraci vody na úrovni, která umožní řízenou modifikaci povrchu částic disperzního systému hydro-solu nebo suspenze hydrofobní anebo jinou funkční vrstvou.

### 35 Reference

- [i] T. Nakagawa, M. Soga, *Journal of Non-Crystalline Solids* 260 (1999), 167 – 174.  
 [ii] K.-H. Haas, H. Wolter, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4 (1999) 571–580.  
 [iii] J. Hlaváč, *Základy technologie silikátů*, SNTL 1988.  
 [iv] K. Yamahara, K. Shima, A. Utsunomiya, Y. Tsurita, *Journal of Non-Crystalline Solids* 349 (2004) 341 – 346.

### 45 Objasnění výkresů

Obrázek 1: Složení ternárních a binárních azeotropních směsí včetně údajů o teplotě varu v průběhu azeotropní destilace podle příkladu 1.

50 Podstata vynálezu je dále vysvětlena pomocí příkladu provedení, který však žádným způsobem neomezuje jiná možná provedení v rozsahu patentových nároků.

Příklady uskutečnění vynálezu

## Příklad 1

5

Výměna vodného disperzního prostředí v hydrosolu oxidu křemičitého za isopropanol

Pro výměnu vodného prostředí za organické byla použita ternární azeotropní směs v soustavě voda – isopropanol – benzen (může se použít případně cyklohexan).

10

Azeotropní destilace se provedla u disperzní soustavy isopropanol, benzen, voda a  $\text{SiO}_2$  v molárním poměru 1:0,36:0,30:0,04 v běžné destilační koloně upravené pro azeotropní destilaci. Azeotropního chování této soustavy bylo využito k eliminaci vody z reakční směsi a následnému čištění disperzního prostředí od zbytků benzenu případně cyklohexanu. Složení ternárních a

15 binárních azeotropních směsí v průběhu procesu je vyznačené v ternárním diagramu na obrázku 1 společně s údaji o teplotě varu. Složení kapalné fáze je zakresleno v ternárním diagramu bodem A. Vzhledem k poloze bodu A byla koncentrace benzenu v parní fázi vyšší než v rovnovážné kapalině. Postupem destilace se ve vařáku hromadil isopropanol a voda, zatímco na vrcholu destilační kolony ternární azeotrop.

20

Pravidlo o míšení dvou ternárních systémů vyžaduje, aby výsledné složení leželo na přímce procházející body A a T. Tato přímka protíná hranici diagramu blíže vrcholu pro isopropanol. Koncentrační profil v koloně se měnil ve směru šipek z bodu A do T a na jejím vrcholu se destiloval ternární heterogenní azeotrop, tj. směs o složení bodu T. Bez refluxu organické fáze

25 zpět do kolony zůstala na konci prvního kroku azeotropní destilace ve zbytku směs o složení bodu  $Z_1$ . Podle pákového pravidla soustava obsahovala ternární azeotrop a zbytek v poměru 1:1,6.

30

Složení destilačního zbytku  $Z_1$  se nalézalo na straně isopropanolu vzhledem k poloze azeotropního bodu binární směsi voda – isopropanol. V průběhu pokračující destilace, resp. v jejím druhém kroku, byla koncentrace vody v parní fázi vyšší než v kapalně. Na konci syntézy povrchového esteru  $\text{SiO}_2$  s isopropanolem zůstal v destilačním zbytku  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ . Uvážíme-li, že směs o složení bodu  $Z_1$  je tvořena azeotropem o složení B a čistým  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , z pákového pravidla vyplývá, že se na tyto fáze destilační zbytek rozdělil v poměru 1:1,19.

35

Ztráta organické složky v průběhu sušení disperzního prostředí byla omezena odebíráním na vodu bohatší fáze, která se oddělila po ochlazení destilátu pod teplotu varu. Konjugovaný roztok s vyšším obsahem organické složky se ze separátoru refluxoval zpět do kolony. Složení destilačního zbytku odpovídalo v tomto případě bodu  $Z_r$ , roztok byl tedy oproti složení azeotropního bodu bohatší na isopropanol. Azeotropní destilace této směsi pak vedla k isopropanolu – disperzi  $\text{SiO}_2$  v isopropanolu. Na vrcholu kolony se získala azeotropní směs soustavy isopropanol – benzen.

40

45 Průmyslová využitelnost

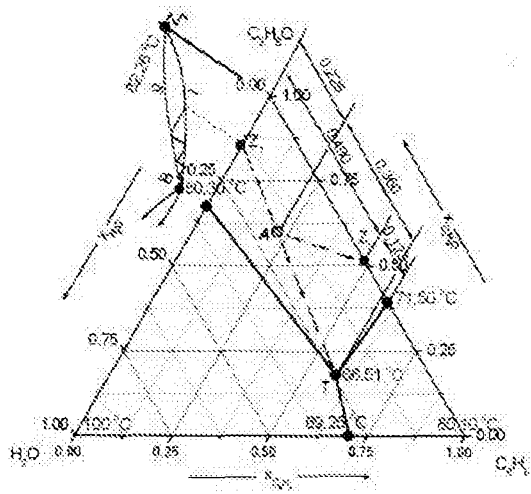
Způsob podle vynálezu přináší výhodnou metodu přípravy disperzních systémů stabilních v nevodném prostředí průmyslovými postupy ve velkém měřítku s použitím dostupných surovin, nízkými výrobními náklady a možností recyklace použitých látek. Upravené nanočástice disperzních systémů způsobem podle vynálezu mají široké využití s možností nanášení povrchových organických vrstev požadovaných vlastností. Způsob podle vynálezu je tak možné využít pro přípravu reaktivních prášků s definovanými vlastnostmi, pro syntézu pokročilé keramiky, plniv s upraveným povrchem, aerogelů, selektivních absorbentů a podobně.

55

## PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob úpravy povrchu nanočástic anorganického oxidu vodných disperzních systémů pro nanášení organických vrstev, zahrnující proces výměny vodného rozpouštědla nanočástic anorganického oxidu za organické rozpouštědlo, **vyznačující se tím**, že výměna vodného rozpouštědla disperzního systému nanočástic za organické rozpouštědlo se provede azeotropickou destilací výchozí směsi obsahující vodné rozpouštědlo a organické rozpouštědlo schopné tvořit s vodným rozpouštědlem azeotropní směs s teplotou varu nižší, než je teplota varu 10 jednotlivých složek směsi, přičemž množství organického rozpouštědla výchozí směsi je větší než množství organického rozpouštědla v azeotropní směsi.
- 15 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že azeotropní směs obsahuje další organická rozpouštědla, jako například benzen, cyklohexan, isopropanol, butanol.
3. Použití nanočástic anorganického oxidu s upraveným povrchem způsobem podle nároků 1 a 2 prořízenou modifikaci jejich povrchu hydrofobní vrstvou.

1 výkres



Obr. 1