



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227471

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 15 06 82
(21) (PV 4444-82)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 20/26
B 01 J 20/10
B 01 J 20/30

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

KONDELÍKOVÁ JAROSLAVA ing. CSc., KARHAN FRANTIŠEK,
VERUOVIČ BUDIMÍR ing. CSc., PRAHA,
PROKOPOVÁ IRENA ing. CSc., NERATOVICE,
KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA,
KUBÁNEK VLADIMÍR doc. ing. CSc., KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob výroby práškového sorbentu na bázi polyamidů a porézního
kysličníku křemičitého

Vynález se týká způsobu výroby práškového polyamidového sorbentu, obsahujícího porézní kysličník křemičitý, kterým se zdokonaluje a rozšiřuje výroba polymerních sorbentů na bázi polyamidů polymerací a kopolymerací laktamů omega-aminokyselin účinkem porézního práškového kysličníku křemičitého o povrchu 20 až 300 m²/g, který tak zůstává součástí vzniklého práškového polyamidu.

Použití sorbentů ve výzkumné a průmyslové praxi patří k nejstarším způsobům dělení látek. Jeho význam stoupá zejména v poslední době, neboť použití sorbentů je ve srovnání s ostatními dělicími metodami většinou mnohem ekonomičtější. Sorpční procesy se uplatňují zejména v potravinářství, biochemii a medicíně a při řešení ekologických problémů.

Jako sorbenty byly a jsou používány zejména přírodní anorganické materiály, mezi nimiž význačné postavení zaujímá porézní kysličník křemičitý. V poslední době však stoupá význam sorpčních materiálů na bázi polymerů m.j. i polyamidů.

Příprava polyamidových sorbentů se většinou provádí rozpouštěním polyamidu například v silných minerálních kyselinách, fenolech apod. a následujícím vysrážením polyamidu vodou nebo rozpouštědly. Za vyšší teploty eventuálně při zvýšeném tlaku je možno polyamidy rozpouštět i v kyselině octové, glykolech, glycerinu, 6-kaprolaktamu apod. Rozpouštění polyamidu je časově náročné a při vyšší teplotě může docházet k částečné degradaci, která se projevuje poklesem molekulové hmotnosti.

Jednodušší by měla být přímá příprava práškových polyamidů polymerací. Pro tento účel byla popsána roztoková aniontová polymerace laktamů, polymer však vzniká v nízkých výtěžcích, má nízkou molekulovou hmotnost a malý povrch.

227471

V poslední době byla popsána příprava polyamidových prášků přímou polymerací a kopolymerací laktamů do konverzí nižších než rovnovážných. Nezareagovaný monomer působí jako tavné rozpouštědlo a po jeho vyextrahování lze získat prášky o velikosti povrchu až několik m^2/g .

Tento způsob dále zdokonaluje způsob výroby práškového sorbentu na bázi polyamidů a porézního kysličníku křemičitého podle vynálezu. Podstata spočívá v tom, že se polymerace a kopolymerace laktamů omega-aminokyselin obecného vzorce $\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$, kde x je 3 až 11, nebo jejich oligomerů provádí v přítomnosti 0,1 až 50 % hmot. práškového porézního kysličníku křemičitého a vede se do nižších nežli rovnovážných konverzí (na laktam nebo směs laktamů). Polymerační teploty se pohybují v rozmezí 200 až 330 °C. Výsledná polymerační směs se po ochlazení na laboratorní teplotu extrahuje vodou nebo rozpouštědly laktamů do negativní reakce na nezareagovaný monomer. Vzniklý prášek se pak odfiltruje a vysuší. Tavenina polymerační směsi se může rovněž vypouštět za míchání do studené vody (zejména při polymeraci 6-kaprolaktamu). Vyloučený prášek je nutno stejným způsobem vyprat, oddělit filtrací a vysušit.

Vzniklý práškový polyamid je vázaný na skeletu porézního kysličníku křemičitého, velikost povrchu je dána velikostí povrchu použitého kysličníku křemičitého, tedy o 1 až 2 řády vyšší než velikost povrchu práškových polyamidů, připravených bez přítomnosti kysličníku křemičitého.

Polymeraci lze urychlit přidáním iniciátorů polymerace laktamů o koncentraci 0,1 až 20 % mol. S výhodou lze použít jako iniciátor bezvodou kyselinu fosforečnou ve formě jejich sloučenin s laktamy; polymerace pak probíhá řádově rychleji a výsledný kombinovaný sorbent obsahuje na křemičitém skeletu vázaný polyamid, obsahující jak koncové aminoskupiny, tak i vázanou kyselinu fosforečnou.

K přípravě těchto kombinovaných sorbentů lze kromě 6-kaprolaktamu použít všech laktamů obecného vzorce $\text{CO}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}$, kde x je 3 až 11 nebo jejich směsi, dále 6-kaprolaktamu nižší kvality i odpadní směsi oligomerů z výroby polyamidu 6.

Takto připravené kombinované práškové polyamidy, obsahující kysličník křemičitý, je možno použít jako sorpční materiál, vyznačující se jak fyzikální, tak i chemickou sorpcí.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Do skleněné polymerační ampule bylo naváženo 9 g 6-kaprolaktamu a 1 g porézního kysličníku křemičitého o velikosti povrchu $90,1 \text{ m}^2/\text{g}$, ampule byla několik hodin střídavě evakuována a plněna suchým argonem, za tlaku 13 Pa zatavena a polymerována při 260 °C 2 hodiny. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl produkt vyjmut z ampule, rozetřen a extrahován opakovaně vodou do negativní reakce na 6-kaprolaktam. Promytý práškový polymer byl oddělen filtrací a vysušen. Bylo získáno 6,4 g prášku o velikosti povrchu $13,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

P ř í k l a d 2

Směs 10 % hmot. porézního kysličníku křemičitého o velikosti povrchu $90,1 \text{ m}^2/\text{g}$ a 90 % hmot. 6-kaprolaktamu a jeho sloučeniny s bezvodou kyselinou fosforečnou (v molárním poměru 95:5) byla polymerována způsobem, popsaným v příkladu 1 po dobu 30 minut. Vzniklý práškový produkt o velikosti povrchu $10,3 \text{ m}^2/\text{g}$ byl získán ve výtěžku 64,1 %.

P ř í k l a d 3

V polymeračním duplikátorovém kotlíku, opatřeném přívodem a odvodem inertního plynu, míchadlem, dávkovacím a výpustným otvorem byla při 270 °C pod atmosférou suchého dusíku roztavena směs 6-kaprolaktamu a 6-aminokapronové kyseliny v molárním poměru 98:2 (80 % hmot.) a rozmíchána s 20 % hmot. porézního kysličníku křemičitého o velikosti povrchu 298 m²/g. Reakční směs byla při této teplotě za míchání pod dusíkem udržována 2 hodiny. Pak byl reakční produkt za míchání vypuštěn do 20násobného přebytku studené vody, vyloučený bílý prášek oddělen filtrací, promyt vodou do negativní reakce na 6-kaprolaktam a vysušen. Výtěžek 38 %, velikosti povrchu 52 m²/g.

P ř í k l a d 4

Směs 99,9 % hmot. 8-oktanlaktamu a 0,1 % hmot. porézního kysličníku křemičitého o velikosti povrchu 90,1 m²/g byla polymerována postupem, popsáním v příkladu 1 při teplotě 200 °C po dobu 100 hodin. Výsledný práškový produkt o velikosti povrchu 0,9 m²/g byl získán ve výtěžku 41,8 %.

P ř í k l a d 5

Směs 50 % hmot. 12-dodekanlaktamu a 50 % hmot. porézního kysličníku křemičitého o velikosti povrchu 90,1 m²/g byla polymerována postupem popsáním v příkladu 1 při 330 °C 20 minut. Výsledný práškový produkt o velikosti povrchu 40,8 m²/g byl získán ve výtěžku 81 %.

P ř í k l a d 6

90 % hmot. ekvimolární směsi 6-kaprolaktamu, 8-oktanlaktamu a 12-dodekanlaktamu a 10 % hmot. porézního kysličníku křemičitého bylo polymerováno postupem, popsáním v příkladu 1 při teplotě 280 °C 1 hodinu. Výsledný práškový produkt byl získán ve výtěžku 21 %.

P ř í k l a d 7

Směs 85 % hmot. odpadních oligomerů z výroby polyamidu 6, 5 % hmot. sloučeniny bezvodé kyseliny fosforečné s 6-kaprolaktamem a 10 % porézního kysličníku křemičitého bylo polymerováno postupem popsáním v příkladu 3 při teplotě 250 °C po dobu 30 minut. Výsledný práškový produkt byl získán ve výtěžku 56,6 %.

P ř í k l a d 8

Popsané práškové polymery byly použity ke snížení koncentrace polyfenolů v pivu. 10 l piva bylo mícháno po dobu 30 min s 10 g práškového sorbentu, připraveného podle příkladu 1. Po filtraci se snížila koncentrace polyfenolů v pivu o 26 %. Při použití sorbentu, připraveného podle příkladu 2 se snížila koncentrace polyfenolů o 24 %. Takto upravené pivo vykazovalo v obou případech zvýšení koloidní stálosti o 2 měsíce proti původnímu vzorku. Senzorické vlastnosti piva se stabilizovaly na dobu 5 měsíců skladování.

Práškový polymer, připravený podle příkladu 2 byl použit k čištění vína. Na 4 l vína bylo použito 1,1 g sorbentu. Čištění probíhalo 4x rychleji, a to i při snížených dávkách taninu a želatiny. Obsah látek, způsobujících sekundární zákaly, byl snížen na minimum.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby práškového sorbentu na bázi polyamidů a porézního kysličníku křemičitého, vyznačující se tím, že se polymerace a kopolymerace laktamů omega-aminokyselin obecného vzorce $\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$, kde x je 3 až 11 nebo jejich oligomerů provádí při teplotách 200 až 330 °C v přítomnosti 0,1 až 50 % hmot. porézního kysličníku křemičitého do maximálně 80% konverze a výsledný produkt se promývá vodou nebo rozpouštědly do úplného odstranění nezreagovaného laktamu nebo směsi laktamů a vysuší.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se polymerace a kopolymerace provádí v přítomnosti iniciátorů polymerace laktamů o koncentraci 0,1 až 20 % mol.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se polymerace a kopolymerace iniciuje bezvodou kyselinou fosforečnou ve formě její sloučeniny s laktamy obecného vzorce $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$, kde x je 3 až 11.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se polymerace a kopolymerace iniciuje sloučeninou $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$.