



DEUTSCHES PATENTAMT

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(41) Aufgebot zur Akteneinsicht:	(43) Veröff.-tag der Offenlegungsschrift:
DD B 01 J / 304 584 1	03. 07. 87	07. 05. 92	16. 12. 93

(30) Unionspriorität:
-

(71) Anmelder bzw. Rechtsnachfolger:

Zentralinstitut für Molekularbiologie, Robert-Rössle-Str. 10, 13125 Berlin, DE
(72) Erfinder: Kirstein, Dieter, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 13125 Berlin, DE; Müller, Hans-Georg,
Prof. Dipl.-Biol. Dr. sc., 10247 Berlin, DE; Hoymann, Stophan, Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.,
10435 Berlin, DE; Schülke, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr. sc., 12623 Berlin, DE; Hertzog, Klaus,
Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 12559 Berlin, DE; Friese, Hans-Georg, Halle-Neustadt, DE;
Geißler, Werner, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 06217 Merseburg, DE; Kraft, Manfred, Dipl.-Chem.,
Halle-Neustadt, DE; Spindler, Herbert, Dipl.-Chem. Dr. sc., Halle-Neustadt, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschern

(55) Ionenaustauscher; Umweltschutz; Biotechnologie; schwerlösliche poröse Metalloxide oder -salze; Zwischenschicht; Phosphonsäuregruppen; bifunktionelles Silan; bifunktioneller Komplexbildner; Polymer; Metallkatalyse

(57) Anwendungsgebiete sind Umweltschutz, Katalysatorherstellung und die Biotechnologie. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschern, die an einer Matrix von schwerlöslichen, porösen Metalloxiden oder -salzen über eine oder zwei reaktive Zwischenschichten gebundene Phosphonsäuregruppen enthalten. Erfindungsgemäß wird die erste Zwischenschicht mit einem bifunktionellen Komplexbildner oder mit einem in Wasser und/oder wäßrigen Lösungen unlöslichen Polymer gebildet, wobei die erste Zwischenschicht reaktive Gruppen enthält, die einer Phosphonylierung zugänglich sind oder zum Aufbau einer zweiten Zwischenschicht dienen, die ihrerseits phosphonylierbare Gruppen enthält.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschern, **dadurch gekennzeichnet**, daß an poröse schwerlösliche Metalloxide oder -salze Phosphonsäuregruppen über eine oder zwei reaktive Zwischenschichten gebunden werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Zwischenschicht mit einem bifunktionellen Silan, mit einem bifunktionellen Komplexbildner oder mit einem in Wasser und wäßrigen Lösungen unlöslichen Polymer gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das bifunktionelle Silan nach der Bildung an die poröse Metallverbindung als reaktive Gruppe eine Carbonyl-, Vinyl-, Carboxyl-, Ester-, Amid-, Hydrazid-, Nitril-, Imino-, Amino-, Epoxi-, Hydroxyl- oder Sulfhydrylgruppe enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die reaktiven Zwischenschichten phosphonyliert werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß poröse Metallverbindungen, die mit einer Zwischenschicht überzogen sind, mit bi- oder polyfunktionellen Verbindungen zur Reaktion gebracht werden, und anschließend phosphonyliert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als bi- oder polyfunktionelle Verbindung organische monomere, oligomere oder polymere Verbindungen eingesetzt werden, die mit der Zwischenschicht reagieren und anschließend phosphonylierbar sind.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reagenz, das die reaktive Zwischenschicht bildet bereits Phosphonsäuregruppen enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschern. Anwendungsgebiete der Ionenaustauscher sind Umweltschutz, wie Abwasserreinigung von Schwermetallionen, Metallanreicherung, Trinkwasserreinigung, Herstellung von schwermetallfreien Salzlösungen für die Biotechnologie und Schwermetallanalytik sowie Einsatz für Metallionen-katalysierte Prozesse und Affinitätstrennverfahren in der Biotechnologie.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es existieren Ionenaustauscher auf der Basis natürlicher oder synthetischer anorganischer Verbindungen (z. B. Zeolithe), mit denen es möglich ist, Entsalzungen oder Ionenaustauschprozesse durchzuführen. Die Selektivität gegenüber bestimmten Ionen ist natürlicherweise nicht sehr hoch, kann aber durch Oberflächenbehandlung erhöht werden (R. M. Barrer und J. S. Raitt, J. chem. Soc. [London] 2838 [1955]; F. Helfferich, Ion exchange, New York [1962]; DR-PS 656 731 [1938] und DBP 900 812 [1953]. Hochselektive Ionenaustauscher wurden durch chemische Bindung von Chelatbildnern an anorganische Träger erhalten (z. B. 8-Hydroxychinolin an poröses Glas; F. Malamas, M. Bengtsson, G. Johansson Anal. Chim. Acta 160, 1 [1984]). Die Selektivität z. B. gegenüber Schwermetallionen hängt von den Komplexbildungskonstanten des Chelatbildners ab und ist von der chemischen Zusammensetzung und gegebenenfalls von der Art der Bindung an den anorganischen Träger abhängig. Die Bindung erfolgt im allgemeinen durch einen arbeitsaufwendigen Mehrstufenprozeß z. B. für 8-Hydroxychinolin an Glas über Glassilanisierung mit γ -Aminopropyltriethoxysilan, Umsatz mit p-Nitrobenzoylchlorid, Reduktion der Nitrogruppe mit Dithionit, Diazotierung und Kopplung des Chelatbildners. Die erhaltenen Produkte sind im allgemeinen mechanisch stabil und eignen sich gut für die Anwendung in kontinuierlich arbeitenden Reaktoren (z. B. Durchflußkolonnen). Die Konzentration an chelierenden Gruppen ist von der spezifischen Oberfläche des porösen Glases abhängig, überschreitet aber nicht $2,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Weiterhin sind Ionenaustauscher und Chelatbildner auf der Basis natürlicher und synthetischer organischer Polymere bekannt. Sie können mit hohen Austauschkapazitäten hergestellt werden, sind aber thermisch und mechanisch labiler als anorganische Träger z. B. Gläser, was einen Nachteil hinsichtlich der Anwendung in Durchflußsäulen oder -kolonnen darstellt.

Ziel der Erfindung

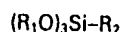
Das Ziel der Erfindung besteht darin, Ionenaustauscher auf der Basis poröser schwerlöslicher Metalloxide oder -salze zu entwickeln, die bei guten mechanischen Eigenschaften (hohe Druckfestigkeit, geringe Kompressibilität) die hohe Ionenselektivität geminaler Bisphosphonsäuregruppen aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden Phosphonsäuregruppen über eine oder zwei reaktive Zwischenschichten an poröse schwer lösliche Metalloxide oder -salze gebunden, wobei die erste Zwischenschicht aus einem bifunktionellen Silan, einem bifunktionellen Komplexbildner oder einem in Wasser und wäßrigen Lösungen unlöslichen Polymer besteht. Diese erste Zwischenschicht

enthält reaktive Gruppen, die sich entweder in bekannter Weise phosphonylieren lassen oder mit bi- oder polyfunktionellen mono- oder polymeren organischen Verbindungen unter Bildung einer zweiten Zwischenschicht reagieren. Die Verbindungen, die zum Aufbau der zweiten Zwischenschicht dienen, enthalten bereits Phosphonsäuregruppen oder aber funktionelle Gruppen, die einer abschließenden Phosphonylierung zugänglich sind.

Als bifunktionelle Silane zur Erzeugung der ersten Zwischenschicht werden bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel



eingesetzt, wobei R_1 ein Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen und R_2 ein Carbonyl-, Carboxyl-, Ester-, Amid-, Hydrazid-, Nitril-, Amino-, Vinyl-, Epoxi-, Halogen-, Hydroxyl- oder Sulfhydrylgruppen enthaltender Molekülrest sein kann. Die Phosphonylierung des Restes R_2 kann soweit möglich mit Hilfe von Phosphor-III-oxiden, phosphoriger Säure (gegebenenfalls in Gegenwart von Formaldehyd) oder durch bifunktionelle Verbindungen erfolgen, bei denen eine funktionelle Gruppe eine Bisphosphonsäuregruppierung ist und die zweite mit der funktionellen Gruppe im Molekülrest R_2 eine Bindung eingehen kann. Bifunktionelle Komplexbildner sind Moleküle, die neben einer komplexbildenden Gruppe Phosphonsäuregruppen oder andere reaktive Gruppen enthalten, die phosphonylierbar sind. Solche reaktiven Gruppen sind z. B. Amino-, Carbonyl-, Carboxyl-, Nitril-, Imino-, Hydroxyl-, Sulfhydryl-, Amid-, Hydrazid- oder Estergruppen.

Wasserunlösliche Polymere zur Bildung der ersten Zwischenschicht sind Homo- oder Copolymere und enthalten phosphonylierbare Gruppen (Carbonyl-, Carboxyl-, Nitril-, Epoxi-, Amid-, Hydrazid-, Amino-) oder andere reaktive Gruppen, die mit monomeren oder polymeren Verbindungen unter Bildung einer zweiten Zwischenschicht reagieren. Die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften aus und besitzen eine hohe Ionenselektivität.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

10g poröses Aluminiumoxid ($60\text{ m}^2/\text{g}$) werden mit 100 ml einer 5%igen wässrig-ethanolischen Lösung (50:50, pH 3,5) von γ -Aminopropyltriethoxysilan 3h bei 60°C silanisiert, gewaschen, getrocknet und 12h auf 130° erhitzt. Das funktionalisierte Oxid wird dann in einer Lösung von 15 mmol/l Formaldehyd und 12,5 mmol/l phosphoriger Säure in 1%iger Salzsäure phosphonyliert, gewaschen und getrocknet.

Beispiel 2

Das unter 1 hergestellte silanisierte Oxid (1 g) wird mit 2,5 ml einer 5%igen Lösung von Glutardialdehyd in Phosphatpuffer (0,1 mol/l; pH 6,8) eine Stunde auf 70° erhitzt, gewaschen und getrocknet. Die trockene Probe wird mit einer Lösung von 0,11 mmol P_4O_6 in 10 ml Hexan phosphonyliert.

Beispiel 3

1 g poröses Aluminiumsilikat ($80\text{ m}^2/\text{g}$, Porendurchmesser 35 nm) wird mit 5 ml einer Lösung von Vinyltriethoxysilan in Toluol (5%ig) silanisiert und mit Toluol, Aceton, Ethanol und Wasser gewaschen. Das silanisierte Silikat wird in 10 ml einer 5%igen wässrigen Lösung von N-Acryloylaminomethanbisphosphonsäure suspendiert und nach 1 h abfiltriert. Durch Erhitzen des feuchten Silikats auf 90° (2 h) wird die Polymerisation durchgeführt.

Beispiel 4

1 g des silanisierten Silikats aus Beispiel 3 wird in einer Lösung von 20 Millimol Vinylbisphosphonsäure und 5 mg Ammoniumperoxodisulfat in 15 ml Wasser suspendiert, nach 1 h abfiltriert und auf 70° erwärmt. Nach 1 h ist die Polymerisation beendet.

Beispiel 5

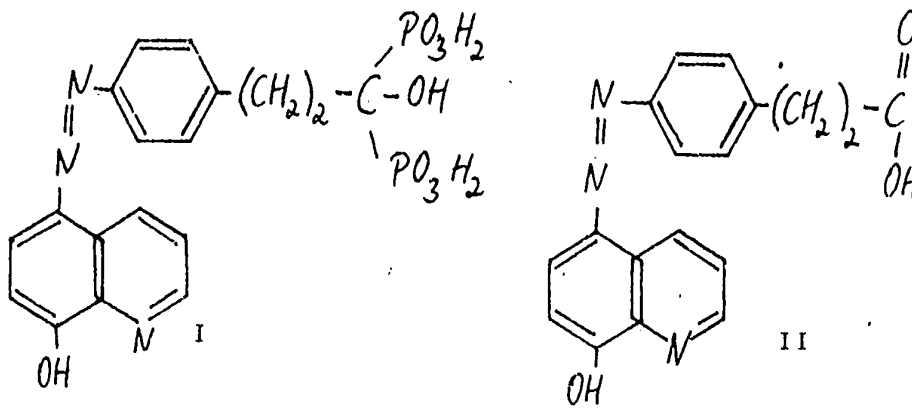
1 g silanisiertes Silikat nach Beispiel 3 wird nach der Acetonwaschung in einer Lösung von 5 g Acrolein und 5 g Styren in 50 ml Aceton suspendiert, nach 2 h bei 10° abfiltriert und durch γ -Strahlung (Co^{60} -Quelle, 10^6 rad) mit einem Polymerüberzug versehen. Anschließend werden die Carbonylgruppen im Molverhältnis 4:1 mit P_4O_6 analog Beispiel 2 phosphonyliert.

Beispiel 6

1 g Aluminiumoxid wird in eine Lösung von ϵ -Aminohexan-1-hydroxy-1,1-bisphosphonat gebracht (0,05 mol/l), nach einer Stunde mit Wasser gewaschen und anschließend mit 50 mg Formaldehyd und 66 mg phosphoriger Säure in 10 ml Salzsäure (0,01 mol/l) an den ϵ -Aminogruppen phosphonyliert.

Beispiel 7

1 g poröses Zinkoxid wird in 10 ml einer 5%igen Lösung von I oder II in Wasser suspendiert und nach 3 h gewaschen. Das Umsetzungsprodukt des ZnO mit I besitzt Ionenaustauschereigenschaften, dasjenige der Verbindung II wird getrocknet und mit 0,2 g P_4O_6 in 15 ml Hexan 3 h bei 30°C phosphonyliert. Danach weisen beide Austauscher identische Eigenschaften auf.



Beispiel 8

1 g poröses Titandioxid werden in 10 ml einer 1%igen Lösung von Polyacryl-1-hydroxy-1,1-bisphosphonsäure suspendiert und 5 h gerührt. Der entstandene Ionenaustauscher vereinigt die mechanische Stabilität des TiO_2 mit hoher Austauschkapazität.

Beispiel 9

1 g silanisiertes Aluminiumoxid nach Beispiel 1 wird mit einer Lösung von Benzochinon in Phosphatpuffer (1 mmol/l Chinon, 0,01 mol/l Phosphat, $\text{pH} = 6,8$) funktionalisiert und gründlich mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird mit einer Lösung von 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-bisphosphonsäure zum Ionenaustauscher umgesetzt.