

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

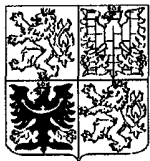
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1843-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14. 12. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.12.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/356653**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**
(Věstník č. 7/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US95/16452**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/18690**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 C	1/56
C 09 C	3/08
C 01 B	31/08
C 04 B	35/52
D 01 F	11/14

(71) Přihlášovatel:

CABOT CORPORATION, Boston, MA, US;

(72) Původce:

Belmont James A., Acton, MA, US;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Uhlíkové materiály reagující s diazoniovými solemi

(57) Anotace:

Způsoby přípravy sazných produktů. Uhlíkový materiál se zvolí z grafitového prášku, grafitového vlákna, uhlíkového vlákna, uhlíkové tkaniny, sklovitého uhlíkového produktu a aktivovaného uhlíkového produktu. Jeden způsob zahrnuje uvedení diazoniové soli do reakce s uhlíkovým materiálem v nepřítomnosti externě aplikovaného elektrického proudu, dostatečného pro redukci diazonové soli. Druhý způsob zahrnuje uvedení alespoň jedné diazonové soli do reakce s uhlíkovým materiálem v protickém reakčním prostředí.

CZ 1843-97 A3

Uhlíkové materiály reagující s diazoniovými solemi

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy sazných produktů. Tento způsob zahrnuje uvedení diazoniové soli do reakce s uhlíkovým materiálem za vzniku uhlíkového produktu, majícího organickou skupinu navázanou na uhlíkový materiál. Uhlíkový materiál se zvolí z grafitového prášku, grafitového vlákna, uhlíkového vlákna, uhlíkové tkaniny, sklovitého uhlíkového produktu a aktivovaného uhlíkového produktu.

Dosavadní stav techniky

Uhlíkové produkty nacházejí uplatnění v celé řadě různých odvětví a v množství rozmanitých produktů. Tyto uhlíkové materiály zahrnují například grafitový prášek, grafitová vlákna, uhlíková vlákna, uhlíkovou tkaninu, sklovité uhlíkové produkty a aktivované uhlíkové produkty. Mnoho použití těchto uhlíkových materiálů bude diskutováno níže.

Grafitový prášek, kromě toho, že se používá jako „tuha“ do tužek, má celou řadu použití v různých oblastech včetně elektrotechnických, chemických, metalurgických a raketových součástek. Elektrody vyrobené z grafitu se používají při výrobě ocelových povrchů a při elektrolytickém způsobu výroby chloru, chlorátů, hořčíku a sodíku. Grafit se rovněž používá pro výrobu metalurgických forem a kelímků a chemických reakčních nádob. V raketovém

průmyslu se grafit používá například pro výrobu trysek raketových motorů.

Grafitová vlákna a uhlíková vlákna mají podobné uplatnění při celé řadě různých použití. Krátká nebo nasekaná vlákna se často používají jako vyztužující materiál při tváření vstřikováním a rovněž v automobilových brzdách, kde je požadována dobrá odolnost proti oděru. Vysoce výkonná grafitová nebo uhlíková vlákna se používají ve strukturních kompozitech, zejména kompozitech používaných v kosmonautice. Tato vlákna rovněž nacházejí široké uplatnění u sportovního zboží, například při výrobě rybářských prutů, golfových holí a tenisových raket.

Uhlíková tkanina nebo rohože jsou prosté textilní produkty, vyrobené z dlouhých uhlíkových nebo grafitových vláken. Jsou často použitelné v oblastech, jakými jsou například elektrostatické disipace v kobercích nebo počítačové kryty a příslušenství, elektromagnetické stínění a elektrostatické nátěry tvářených součástí karosérie automobilů. Díky nízké tepelné vodivosti rovněž nachází uplatnění při výrobě raketových součástek.

Sklovitý uhlík se používá při výrobě elektrických výrobků, například elektrod, a mechanických výrobků, například kalíšků.

Aktivovaný uhlík (aktivní uhlí) vykazuje vynikající adsorpční vlastnosti a používá se tedy pro zlepšení barvy vyrobených chemikálií, olejů a tuků a pro regulaci barvy, zápachu a chuti vody, nápojů a potravin. Toto, plyn adsorbující, uhlí se rovněž používá při separaci plynů, izolaci výparů rozpouštědel, u vzduchových klimatizačních systémů a u plynových masek.

V posledních několika desetiletích se věnuje velké úsilí modifikacím povrchové chemie sazných materiálů. Přesto, že lze na povrch uhlíkového materiálu uložit fyzikálně adsorbovaný materiál, dosažení trvalé změny jeho povrchové chemie je podstatně náročnější.

PCT patentová přihláška WO 92/13983 popisuje způsob modifikace povrchů materiálů obsahujících uhlík elektrochemickou redukcí diazoniových solí. Popsaný způsob je aplikovatelný zejména na uhlíkové desky a uhlíková vlákna, určená pro kompozitní materiály. Materiály, obsahující saze modifikované tímto způsobem, jsou rovněž popsány. Elektrochemická redukce diazoniových solí, obsahujících funkcionalizované arylové radikály pro kovalentní modifikaci uhlíkových povrchů je rovněž popsána v publikaci Delmara a kol., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5883-5884.

Podle přihlášky WO 92/13983 zahrnuje způsob modifikace povrchu materiálu obsahujícího uhlík roubování aromatické skupiny na povrch tohoto materiálu elektrochemickou redukcí diazoniové soli, obsahující tuto aromatickou skupinu. Materiál obsahující uhlík je umístěn do kontaktu s roztokem diazoniové soli v aprotickém rozpouštědle a je negativně nabit s ohledem na anodu, která je rovněž v kontaktu s roztokem diazoniové soli. Uvádí se, že použití protického rozpouštědla brání elektrochemickému procesu produkovat požadovaný produkt v důsledku redukce diazoniové trojitě vazby a produkce hydrazinu.

Bez ohledu na tuto technologii zde přetrvává potřeba modifikovat povrchovou chemií uhlíkových materiálů a udělit jim požadované vlastnosti.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobů přípravy uhlíkového produktu majícího na uhlíkovém materiálu, zvoleném z grafitového prášku, grafitového vlákna, uhlíkového vlákna, uhlíkové tkaniny, sklovitého uhlíkového produktu a aktivovaného uhlíkového produktu, organickou skupinu. Jeden způsob zahrnuje uvedení alespoň jedné diazoniové soli do reakce s uhlíkovým materiálem v nepřítomnosti externě aplikovaného elektrického proudu, dostatečného pro redukování diazoniové soli.

Další způsob zahrnuje uvedení alespoň jedné diazoniové soli do reakce s uhlíkovým materiálem v protickém reakčním médiu.

Následující popis přibližuje další znaky a výhody vynálezu.

Způsoby přípravy uhlíkového produktu

První provedení vynálezu poskytne způsoby výroby uhlíkového produktu, majícího na uhlíkovém materiálu navázanou organickou skupinu. Uhlíkový materiál se zvolí z grafitového prášku, grafitového vlákna, uhlíkového vlákna, uhlíkové tkaniny, sklovitého uhlíkového produktu a aktivovaného uhlíkového produktu.

Jeden způsob zahrnuje reakci alespoň jedné diazoniové soli s uhlíkovým materiálem v nepřítomnosti externě aplikovaného elektrického proudu, dostatečného pro redukování diazoniové soli. To znamená, že reakce mezi

diazoniovou solí a uhlíkovým materiálem probíhá bez vnějšího zdroje elektronů dostatečného pro redukci diazoniové soli. V rámci způsobu podle vynálezu lze použít směsi různých diazoniových solí. Tento způsob lze provádět za různých reakčních podmínek a v různých typech reakčních médií včetně protických a aprotických rozpouštědlových systémů nebo suspenzí.

U dalšího způsobu reaguje alespoň jedna diazoniová sůl s uhlíkovým materiálem v protickém reakčním médiu. U tohoto způsobu podle vynálezu lze rovněž použít směsi různých diazoniových solí. Tento způsob se může rovněž provádět za různých reakčních podmínek.

U obou způsobů je výhodné, pokud se diazoniová sůl tvoří *in situ*. Pokud je to žádoucí, lze v druhém případě sazný produkt izolovat a sušit pomocí prostředků, známých v daném oboru. Kromě toho lze výsledný uhlíkový produkt ošetřit známými způsoby, jejichž cílem je zbavit získaný produkt nečistot a příměsí. Dále budou popsána různá výhodná provedení způsobů podle vynálezu, která budou rovněž uvedena v části, označené „Příklady provedení vynálezu“.

Uhlíkové materiály, používané při provádění způsobů podle vynálezu, se zvolí z grafitového prášku, grafitového vlákna, uhlíkového vlákna, uhlíkového tkaniny, sklovitého uhlíkového produktu a aktivovaného uhlíkového produktu. Výsledné uhlíkové produkty jsou vhodné pro aplikace, ve kterých se používají neošetřené uhlíkové materiály.

Způsoby podle vynálezu lze provádět za různých podmínek a zpravidla se neomezují přímo na určité konkrétní podmínky. Reakční podmínky musí být takové, aby byla

příslušná diazoniová sůl dostatečně stabilní, a aby tedy umožnily diazoniové soli reagovat s uhlíkovým materiálem. Takže způsoby podle vynálezu lze provádět za reakčních podmínek, při kterých má diazoniová sůl poměrně krátkou životnost. Reakce mezi diazoniovou solí a uhlíkovým materiálem probíhá například v širokém rozmezí pH hodnot a teplot. Způsoby podle vynálezu lze provádět při kyselém, neutrálním nebo zásaditém pH. Výhodně se pH hodnota pohybuje přibližně v rozmezí od 1 do 9. Reakční teplota se může výhodně pohybovat od 0°C do 100°C. Diazoniové soli, jak je v daném oboru obecně známo, se mohou tvořit například uvedením primárních aminů do reakce s vodným roztokem kyseliny dusité. Obecnou diskusi, týkající se diazoniových solí a způsobů jejich přípravy, lze nalézt v publikaci Morrisona a Boyda, Organic Chemistry, 5. vyd., str. 973 až 983, (Allyn and Bacon, Inc., 1987) a v publikaci Marche, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures, 4. vyd., (Wiley, 1992). Podle vynálezu je diazoniová sůl organickou sloučeninou, mající jednu nebo dvě diazoniovou skupinu.

U způsobů podle vynálezu lze diazoniovou sůl připravit před uvedením do reakce s uhlíkovým materiálem, nebo se výhodněji může tvořit *in situ* za použití v daném oboru známých technik. Tvorba *in situ* rovněž umožňuje použít nestabilní diazoniové soli, například alkyldiazoniové soli a eliminuje zbytečnou manipulaci s diazoniovou solí. U zvláště výhodných způsobů podle vynálezu se *in situ* připravuje jak diazoniová sůl, tak kyselina dusitá.

Diazoniovou sůl, která je v daném oboru známá, lze připravit uvedením primárního aminu a dusitanu do reakce s kyselinou. Dusitanem může být libovolný kovový dusitan, výhodně dusitan lithný, dusitan sodný, dusitan draselný

nebo dusitan zinečnatý nebo libovolný organický dusitan, například isoamylnitrit nebo ethylnitrit. Kyselinou může být libovolná anorganická nebo organická kyselina, která je účinná při generování diazoniové soli. Mezi výhodné kyseliny lze zařadit kyselinu dusičnou (HNO_3), kyselinu chlorovodíkovou (HCl) a kyselinu sírovou (H_2SO_4).

Diazoniová sůl se může rovněž připravit uvedením primárního aminu do reakce s vodným roztokem oxidu dusičitého. Vodný roztok oxidu dusičitého ($\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$) poskytuje kyselinu dusičnou, potřebnou pro generování diazoniové soli.

Příprava diazoniové soli v přítomnosti přebytku HCl není tak výhodná jako další řešení, protože HCl způsobuje korozi nerezové oceli. Další výhodou přípravy diazoniové soli za použití $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ je to, že použité chemikálie jsou méně korozivní ve vztahu k nerezové oceli nebo dalším materiálům, běžně používaným pro výrobu reakčních nádob. Příprava používající $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_2$ nebo $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_2$ jsou rovněž relativně nekorozivní.

V případě, že se diazoniová sůl připravuje z primárního aminu, dusitanu a kyseliny, potom je zpravidla třeba použít dva ekvivalenty kyseliny na jeden ekvivalent aminu. U způsobu přípravy *in situ* se diazoniová sůl tvoří za použití jednoho ekvivalentu kyseliny. Pokud primární amin obsahuje silnou kyselinovou skupinu, potom není při provádění způsobu podle vynálezu přidání samostatné kyseliny nezbytné. Kyselinová skupina nebo skupiny primárního aminu mohou dodat jeden nebo oba potřebné ekvivalenty kyseliny. Pokud primární amin obsahuje silnou kyselinovou skupinu, potom se výhodně do způsobu podle vynálezu přidá nula až jeden ekvivalent další kyseliny za

účelem generování diazoniové soli *in situ*. Příkladem takového primárního aminu je kyselina para-aminobenzen-sulfonová (kyselina sulfanilová).

Diazoniové soli jsou zpravidla tepelně nestabilní. Připravují se zpravidla v roztoku při nízkých teplotách, např. 0 až 5°C, a používají se bez izolace soli. Ohřátí roztoků některých diazoniových solí může uvolnit dusík a dát tak vzniknou buď odpovídajícímu alkoholu v kyselinovém médiu nebo organickým volným radikálům v zásaditém médiu.

Nicméně pro provádění způsobu podle vynálezu je pouze zapotřebí, aby byla diazoniová sůl natolik stabilní, aby umožnila reakci s uhlíkovým materiálem. Takže způsoby podle vynálezu se mohou provádět i za použití určitých diazoniových solí, které se jinak považují za nestabilní soli, podléhající rozkladu. Některé rozkladné procesy mohou konkurovat reakci mezi uhlíkovým materiálem a diazoniovou solí a mohou snižovat celkový počet organických skupin, navázaných na uhlíkový materiál. Kromě toho lze reakci provádět za zvýšených teplot, při kterých může být mnoho diazoniových solí náchylných k rozkladu. Zvýšené teploty mohou rovněž výhodně zvyšovat rozpustnost diazoniové soli v reakčním médiu a zlepšovat tak zpracovatelské vlastnosti této soli. Nicméně zvýšené teploty mohou způsobovat určité ztráty diazoniové soli, způsobené dalšími rozkladnými procesy.

Způsob podle vynálezu lze provádět přidáním reakčních činidel, způsobujících vznik diazoniové soli *in situ*, do směsi nebo suspenze uhlíkového materiálu v reakčním médiu, například vodě. Takže směs nebo suspenze, která se má použít v rámci způsobu podle vynálezu, může již obsahovat jedno nebo více reakčních činidel, které budou generovat

diazoniovou sůl a způsob podle vynálezu se bude provádět přidáním zbývajících reakčních činidel.

Reakce vedoucí ke vzniku diazoniové soli jsou slučitelné s celou řadou různých funkčních skupin, které se běžně nachází v organických sloučeninách. Takže způsob podle vynálezu omezuje pouze dostupnost diazoniové soli pro reakci s uhlíkovým materiálem.

Způsoby podle vynálezu lze provádět v libovolném reakčním prostředí, které umožní, aby proběhla reakce mezi diazoniovou solí a uhlíkovým materiálem. Reakční prostředí výhodně tvoří systém na bázi rozpouštědla. Rozpouštědlem může být protické rozpouštědlo, aprotické rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel. Protickými rozpouštědly jsou rozpouštědla, jako je voda nebo methanol, obsahující vodík, navázaný na kyslíku nebo dusíku a tedy dostatečně kyselá pro tvorbu vodíkových vazeb. Aprotická rozpouštědla jsou rozpouštědla, která neobsahují kyselý vodík. Aprotická rozpouštědla zahrnují například hexany, tetrahydrofuran (THF), acetonitril a benzonitril. Diskusi, týkající se protických a aprotických rozpouštědel, lze například nalézt u Morrisona a Boyda v Organic Chemistry, 5. vyd., str. 228-231, (Allyn and Bacon, Inc. 1987).

Způsoby podle vynálezu se výhodně provádí v protickém reakčním prostředí, tj. v samotném protickém rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel, která obsahuje alespoň jedno protické rozpouštědlo. Výhodná protická prostředí zahrnují neomezujícím způsobem vodu, vodná prostředí obsahující vodu a další rozpouštědla, alkoholy a libovolné prostředí, obsahující alkohol nebo směsi těchto prostředí.

Způsoby podle vynálezu zpravidla produkují anorganické vedlejší produkty, například soli. U některých konečných použití, například u použití diskutovaných níže, mohou být tyto vedlejší produkty nežádoucí a problematické. Existuje celá řada možných způsobů produkce uhlíkového produktu podle vynálezu, při kterých nedochází k nežádoucí tvorbě anorganických vedlejších produktů nebo solí:

Diazoniovou sůl lze jednak čistit ještě před tím, než se použije v rámci způsobu podle vynálezu, odstraněním nežádoucích anorganických vedlejších produktů pomocí v daném oboru známých prostředků. Dále lze diazoniovou sůl připravit za použití organického dusičnanu jako diazotačního činidla, poskytujícího spíše odpovídající alkohol, než anorganickou sůl. Dále v případě, kdy se diazoniová sůl připravuje z aminu, majícího kyselinovou skupinu, a vodného NO_2 , nedochází k tvorbě anorganických solí vůbec. Za čtvrté lze anorganické vedlejší produkty odstranit promytím vhodným rozpouštědlem. Samozřejmě, že existují i další způsoby, které jsou odborníkům v daném oboru známy.

Kromě vedlejších anorganických produktů může způsob podle vynálezu rovněž produkovat organické vedlejší produkty. Tyto vedlejší produkty lze odstranit například extrakcí, prováděnou pomocí organických rozpouštědel. Odborníkům v daném oboru jsou známy i další způsoby.

Uhlíkové produkty

Reakce mezi diazoniovou solí a uhlíkovým materiálem, probíhající v rámci způsobu podle vynálezu, vede ke vzniku

uhlíkového produktu, majícího organickou skupinu navázanou na uhlíkový materiál, zvolený z grafitového prášku, grafitového vlákna, uhlíkového vlákna, uhlíkové tkaniny, sklovitého uhlíkového produktu a aktivovaného uhlíkového produktu. Diazoniová sůl může obsahovat organickou skupinu, která se má navázat na saze. Organickou skupinou může být alifatická skupina, cyklická organická skupina nebo organická sloučenina, mající alifatickou část a cyklickou část. Jak již bylo uvedeno výše, diazoniová sůl, použitá v rámci způsobu podle vynálezu, může být odvozena z primárního aminu, majícího jednu z těchto skupin a je schopna tvořit, i přechodně, diazoniovou sůl. Organická skupina může být substituovaná nebo nesubstituovaná, větvená nebo nevětvená. Alifatické skupiny zahrnují například skupiny, odvozené z alkánů, alkenů, alkoholů, etherů, aldehydů, ketonů, karboxylových kyselin a cukrů. Cyklické organické skupiny zahrnují neomezujičím způsobem alicyklické uhlovodíkové skupiny (například cykloalkyly, cykloalkenyly), heterocyklické uhlovodíkové skupiny (například pyrrolidinyly, pyrrolinyly, piperidinyly, morfolinyly apod.), arylové skupiny (například fenyl, naftyl, antracenyly apod.) a heteroarylové skupiny (imidazolyly, pyrazolyly, pyridinyly, thienyly, thiazolyly, furyly, indolyly apod.). Spolu s rostoucí sterickou blokáci substituované organické skupiny se počet organických skupin, navázaných na uhlíkový materiál v důsledku reakce mezi diazoniovou solí a uhlíkovým materiálem může snížit.

Pokud je organická skupina substituovaná, může obsahovat libovolnou funkční skupinu, slučitelnou s tvorbou diazoniové soli. Těmito funkčními skupinami mohou být například OR, COR, COOR, OCOR, COONa, COOK, $\text{COO}^-\text{NR}_4^+$, atom

halogenu, CN, NR_2 , S_n , SO_3H , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3^-\text{NR}_4^+$, $\text{NR}(\text{COR})$, CONR_2 , NO_2 , PO_3H_2 , PO_3HNa , PO_3Na_2 , $\text{N}=\text{NR}$, NR_3^+X^- a PR_3^+X^- . R znamená nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku (větvenou nebo nevětvenou) nebo arylovou skupinu. Dolní index n znamená celé číslo od 1 do 8 a výhodně od 2 do 4. Aniont X^- znamená halogenid nebo aniont, odvozený z minerální nebo organické kyseliny.

Příkladem organické skupiny je aromatická skupina obecného vzorce $\text{A}_y\text{Ar}-$, která odpovídá primárnímu aminu obecného vzorce A_yArNH_2 . V tomto obecném vzorci mají proměnné následující významy: Ar znamená aromatický radikál, zvolený ze skupiny zahrnující fenyl, naftyl, antracenyl, fenantrenyl, bifenyl a pyridinyl; A znamená substituent na aromatickém radikálu, nezávisle zvolený z výše popsané výhodné funkční skupiny, nebo A znamená lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál (výhodně obsahující 1 až 20 atomů uhlíku), případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami; a y znamená celé číslo od 1 do 5 v případě, že Ar znamená fenyl, od 1 do 7 v případě, že Ar znamená naftyl, od 1 do 9 v případě, že Ar znamená antracenyl, fenantrenyl nebo bifenyl, nebo od 1 do 4 v případě, že Ar znamená pyridinyl.

Další sadou organických skupin, které mohou být navázány na uhlíkový materiál, jsou organické skupiny, substituované iontovou nebo ionizovatelnou skupinou, která v tomto případě představuje funkční skupinu. Ionizovatelnou skupinou je skupina, která je schopna v použitém prostředí vytvořit iontovou skupinu. Iontovou skupinou může být aniontová nebo kationtová skupina a ionizovatelná skupina může tvořit aniont nebo kationt.

Ionizovatelné funkční skupiny, tvořící anionty, zahrnují například kyselinové skupiny nebo soli kyselinových skupin, takže organické skupiny zahrnují skupiny, odvozené z organických kyselin. Výhodně, pokud obsahuje ionizovatelnou skupinu obsahující aniont, potom má organická skupina a) aromatickou skupinu a b) alespoň jednu kyselinovou skupinu, mající pK_a menší než 11, nebo alespoň jednu sůl kyselinové skupiny, mající pK_a menší než 11 nebo směs alespoň jedné kyselinové skupiny, mající pK_a nižší než 11 a alespoň jedné soli kyselinové skupiny, mající pK_a menší než 11. Hodnota pK_a kyselinové skupiny označuje pK_a kyselinové skupiny jako celku a nikoliv jen kyselinového substituentu. Výhodněji je hodnota pK_a nižší než 10 a nejvýhodněji nižší než 9. Výhodně je aromatická skupina organické skupiny přímo navázána na saze. Aromatická skupina může být dále případně aromatizována například alkylovými skupinami. Výhodněji je organickou skupinou fenylová nebo naftylová skupina a kyselinovou skupinou je skupina kyseliny sulfonové, skupina kyseliny sulfinové, skupina kyseliny fosfonové nebo skupina karboxylové kyseliny. Příklady těchto kyselinových skupin a jejich solí jsou diskutovány výše. Nejvýhodněji je organickou skupinou substituovaná nebo nesubstituovaná sulfofenylová skupina nebo její sůl; substituovaná nebo nesubstituovaná polysulfofenylová skupina nebo její sůl; substituovaná nebo nesubstituovaná sulfonaftylová skupina nebo její sůl; nebo substituovaná nebo nesubstituovaná polysulfonaftylová skupina nebo její sůl. Výhodnou substituovanou sulfofenylovou skupinou je hydroxysulfofenylová skupina nebo její sůl.

Specifickými organickými skupinami, které mají ionizovatelnou funkční skupinu tvořící aniont (a jejich

odpovídající primární aminy, použitelné v rámci provedení způsobu podle vynálezu) jsou p-sulfofenyl (p-sulfonylová kyselina), 4-hydroxy-3-sulfofenyl (2-hydroxy-5-aminobenzen-sulfonová kyselina) a 2-sulfoethyl (2-aminoethansulfonová kyselina).

Aminy, představují příklady ionizovatelných funkčních skupin, které tvoří kationtové skupiny. Aminy mohou být například protonovány za vzniku amonných skupin v kyselinovém prostředí. Výhodně má organická skupina, obsahující aminový substituent, hodnotu pK_b nižší než 5. Kvarterní amoniové skupiny ($-NR_3^+$) a kvarterní fosfoniové skupiny ($-PR_3^+$) rovněž reprezentují příklady kationtových skupin. Organická skupina výhodně obsahuje aromatickou skupinu, například fenylovou nebo naftylovou skupinu a kvarterní amoniovou nebo kvarterní fosfoniovou skupinu. Aromatická skupina je výhodně přímo navázána na saze. Kvarternizované cyklické aminy a dokonce i kvarternizované aromatické aminy lze rovněž použít jako organickou skupinu, takže v tomto ohledu lze použít N-substituované pyridiniové sloučeniny, například N-methylpyridyl.

Výhoda uhlíkových materiálů, majících na sobě navázanou organickou skupinu substituovanou iontovou nebo ionizovatelnou skupinou, spočívá v tom, že uhlíkový produkt může vykazovat zvýšenou disperzibilitu ve vodě, v porovnání s odpovídajícím neošetřeným uhlíkovým materiálem. Kromě dobré disperzibility ve vodě jsou uhlíkové produkty, mající organickou skupinu substituovanou iontovou nebo ionizovatelnou skupinou, rovněž dispergovatelné v polárních organických rozpouštědlech, například v dimethylsulfoxidu (DMSO) a formamidu.

Vodní disperzibilita uhlíkového produktu se zvyšuje spolu s rostoucím počtem organických skupin, majících ionizovatelnou skupinu navázanou na uhlíkovém materiálu nebo s rostoucím počtem ionizovatelných skupin, navázaných na dané organické skupiny. Zvýšení počtu ionizovatelných skupin na uhlíkovém produktu by mělo zvyšovat disperzibilitu tohoto produktu ve vodě. Rovněž je třeba uvést, že vodní disperzibilita uhlíkového produktu, obsahujícího jako organickou skupinu navázanou na uhlíkovém materiálu amin, může být zvýšena okyselením vodného prostředí. Protože vodní disperzibilita uhlíkového produktu závisí určitou měrou na stabilizaci náboje je výhodné, aby byla iontová síla vodného média menší než 0,1 molární. Výhodněji by měla být iontová síla menší než 0,01 molární.

Pokud se tento vodou dispergovatelný uhlíkový materiál připraví způsobem podle vynálezu je výhodné, když jsou iontové nebo ionizovatelné skupiny v reakčním prostředí ionizovány. Alternativně lze uhlíkový produkt sušit technikami, používanými pro běžné uhlíkové materiály. Nicméně přesušení může způsobit určitou ztrátu vodní disperzibility.

Další skupinou výhodných organických skupin jsou aromatické sulfidy. Uhlíkové produkty, obsahující aromatické sulfidové skupiny, jsou zvláště použitelné v případě kaučukových kompozic nebo dalších kompozic, majících reakční olefinové skupiny. Tyto aromatické sulfidy lze vyjádřit obecnými vzorci $-Ar-S_n-Ar'-$ nebo $-Ar-S_n-Ar''-$, ve kterých Ar a Ar' nezávisle znamenají arylenové skupiny, Ar'' znamená arylovou skupinu a n znamená celé číslo od 1 do 8. Mezi výhodné arylenové skupiny lze zahrnout fenylenové skupiny, zejména p-fenylenové skupiny. Výhodné

arylové skupiny zahrnují fenylovou a naftylovou skupinu. Počet atomů síry v těchto sulfidech, definovaný dolním indexem n , se výhodně pohybuje v rozmezí od 2 do 4. Zvláště výhodnými aromatickými sulfidovými skupinami jsou bis-para- $(C_6H_4)-S_2-(C_6H_4)-$ a para- $(C_6H_4)-S_2-(C_6H_5)$. Diazoniové soli těchto aromatických sulfidových skupin lze běžně připravit z jim odpovídajících primárních aminů $H_2N-Ar-S_n-Ar'-NH_2$ nebo $H_2N-Ar-S_x-Ar''$.

Použití uhlíkových produktů

Uhlíkové produkty podle vynálezu lze použít ve stejných aplikacích jako odpovídající neošetřené uhlíkové materiály. Nicméně organické skupiny, navázané na uhlíkový materiál, lze použít k modifikování a zlepšení vlastností daného uhlíkového materiálu pro konkrétní použití. Organické skupiny mohou být rovněž zvoleny tak, aby se navázaly na substrát, ve kterém se uvedený uhlíkový materiál použije. Tohoto navázání lze dosáhnout reakcí se substrátem například v průběhu vulkanizace, neutralizace, tvorby komplexů nebo polymerace. Příkladem je uhlíkový materiál obsahující aminoskupiny, který je použitelný v materiálech na bázi epoxidových pryskyřic.

Následující příklady jsou použitelné pouze pro ilustraci vynálezu a nikterak neomezují jeho rozsah, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Pro měření povrchových ploch a objemů pórů se použily metody, popsané v publikaci „Absorption, Surface Area and Porosity”; S.J. Gregg, K.S.W. Sing (Academic press, 1982). Povrchová plocha, neporézní povrchová plocha a objem pórů

aktivního uhlí se stanovily způsobem popsáním na str. 90 až 97. Povrchová plocha uhlíkové tkaniny se stanovila za použití isoterního kroku, popsaného na str. 84 až 86. Povrchová plocha grafitových vláken se stanovila BET technikami za použití kryptonu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava práškového grafitového produktu

Tento příklad popisuje přípravu práškového grafitového produktu za použití způsobu podle vynálezu. 2,0 g vzorku grafitového prášku, majícího povrchovou plochu $11,5 \text{ m}^2/\text{g}$ se míchaly ve 14 g vody. Roztok 0,11 g 4-chlorobenzen-diazoniumhexafluorofosfátu v 7 g vody se přidal do připravené suspenze za současného uvolnění bublin. Po dvacetiminutovém míchání se produkt izoloval filtrací, podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF) prováděné přes noc a vysušil v peci. Analýza produktu ukázala, že obsahoval 597 ppm chloru v porovnání s 23 ppm chloru v neošetřeném grafitovém prášku. Takže produkt obsahoval 0,85 chlorofenylových skupin na čtvereční nanometr povrchu. ESCA analýza ukázala, že produkt obsahoval 1,4 atomových procent chloru. Na povrchu neošetřeného grafitového prášku nezjistila ESCA analýza žádný chlor.

Příklad 2

Příprava práškového grafitového produktu

Tento příklad popisuje přípravu práškového grafitového produktu za použití způsobu podle vynálezu. Roztok 0,095 g 4-nitrobenzendiazoniumtetrafluoroborátu v 10 g vody se přidal do míchané suspenze 2,0 g grafitového prášku z příkladu 1 v 80 g vody. Po patnácti minutách míchání se produkt vysušil v peci při 125°C, podrobil Soxhletově extrakci v THF, která se prováděla přes noc a vysušil. ESCA analýza ukázala N1s signál při 406,1 eV a při 400,5 eV s relativními plochami 5,9 : 1. 406,1 eV signál je způsoben nitroskupinami a 400,5 eV signál je pravděpodobně způsoben azoskupinami. Při 403 eV nebyl zjištěn žádný signál, z čehož lze usoudit, že produkt neobsahoval žádné diazoniové skupiny. Obsah celkového dusíku představoval 4,0 atomových procent. Na neošetřeném grafitovém prášku nezjistila ESCA analýza žádný dusík. Z toho vyplývá, že na grafitovém práškovém produktu jsou navázány nitrofenylové skupiny.

Příklad 3

Příprava práškového grafitového produktu

Tento příklad popisuje přípravu práškového grafitového produktu za použití způsobu podle vynálezu. Roztok $p\text{-NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ se připravil přidáním studeného roztoku 0,028 g NaNO_2 ve 3 g vody do roztoku 0,16 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, 0,043 g p-fenylendiaminu a 5 g vody a míchal se v ledové lázni. Studený diazoniový roztok se přidal do suspenze 2,0 g grafitového prášku z příkladu 1 a 18 g vody, která se míchala při pokojové teplotě. Po

jednohodinovém míchání se produkt vysušil v peci při 125°C, podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem prováděné přes noc a vysušil. ESCA analýza produktu ukázala, že koncentrace dusíku představuje 4,6 atomových procent. Na nezreagovaném grafitovém prášku ESCA nezjistila žádný dusík. To dokazuje, že na grafitovém práškovém produktu jsou navázány aminofenylové skupiny.

Příklad 4

Příprava produktu na bázi grafitových vláken

Tento příklad popisuje přípravu produktu na bázi grafitových vláken za použití způsobu podle vynálezu. Grafitová vlákna, mající povrchovou plochu 0,43 m²/g a průměr 8 mikrometrů, se sušila 2 hodiny pod dusíkem při teplotě 165°C. Potom se tato vlákna umístila do 0,1 M roztoku nitrobenzendiazoniumtetrafluoroborátu v bezvodém benzonitrilu a zde se ponechala dvě minuty. Po vyjmutí se vlákna dvakrát propláchla bezvodým benzonitrilem, podrobila Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF) prováděné přes noc a vysušila v peci. ESCA analýza ukázala N1s signál při 406,5 eV a při 400,5 eV s relativními plochami 4,1 : 1. 406,5 eV signál je způsoben nitroskupinami a 400,5 eV signál je pravděpodobně způsoben dusíkem v původním vzorku a azoskupinami. Při 403 eV nebyl zjištěn žádný signál, z čehož lze usoudit, že produkt neobsahoval žádné diazoniové skupiny. Obsah celkového dusíku představoval 2,4 atomových procent. ESCA analýza vzorku, připraveného stejným způsobem za použití 0,01 M roztoku nitrobenzendiazoniumtetrafluoroborátu poskytla 0,9 atomových procent dusíku. ESCA neošetřeného vlákna ukázala 0,2 atomových procent

dusíku. Z této analýzy vyplývá, že oba dva vláknité produkty mají na sobě navázány nitrofenylové skupiny.

Příklad 5

Příprava produktu na bázi grafitových vláken

Tento příklad popisuje přípravu produktu na bázi grafitových vláken za použití způsobu podle vynálezu. Roztok 0,095 g 4-nitrobenzendiazoniumtetrafluoroborátu v 10 g vody se přidal do míchané suspenze 2,0 g grafitových vláken z příkladu 4 ve 100 g vody. Po 15 minutách míchání se vlákna vyjmula z roztoku, vysušila v peci při 125°C, podrobila Soxhletově extrakci v THF, která se prováděla přes noc a vysušila. ESCA analýza ukázala N1s signál při 406,7 eV a při 400,5 eV s relativními plochami 1 : 1. 406,7 eV signál je způsoben nitroskupinami a 400,5 eV signál je pravděpodobně způsoben dusíkem z původního vzorku a azoskupinami. Při 403 eV nebyl zjištěn žádný signál, z čehož lze usoudit, že produkt neobsahoval žádné diazoniové skupiny. Obsah celkového dusíku představoval 1,0 atomových procent v porovnání s 0,2 atomovými procenty na neošetřeném vlákně. Z analýzy vyplývá, že na produktu na bázi grafitových vláken jsou navázány nitrofenylové skupiny.

Příklad 6

Příprava produktu na bázi grafitových vláken

Tento příklad popisuje přípravu produktu na bázi grafitových vláken za použití způsobu podle vynálezu.

Roztok $p\text{-NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ se připravil přidáním studeného roztoku 0,028 g NaNO_2 ve 3 g vody do roztoku 0,16 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, 0,043 g p -fenylendiaminu a 5 g vody, který se míchal v ledové lázni. Studený diazoniový roztok se přidal do suspenze 2,0 g grafitových vláken z příkladu 4 a 100 g vody, která se míchala při pokojové teplotě. Po dvacetiminutovém míchání se vlákna vyjmula z roztoku, vysušila v peci při 125°C , podrobila Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF) prováděné přes noc a vysušila. ESCA analýza produktu ukázala, že koncentrace dusíku představuje 1,7 atomových procent v porovnání s 0,2 atomovými procenty dusíku u neošetřených vláken. To dokazuje, že na produktu na bázi grafitových vláken jsou navázány aminofenylové skupiny.

Příklad 7

Příprava produktu na bázi grafitových vláken

Tento příklad popisuje přípravu produktu na bázi grafitových vláken za použití způsobu podle vynálezu. Roztok 4-chlorobenzendiazoniumnitrátu se připravil přidáním roztoku 0,014 g NaNO_2 ve 3 g vody do míchaného roztoku 0,025 g 4-chloroanilinu, 0,070 g 90% kyseliny dusičné a 3 g vody. Po desetiminutovém míchání se diazoniový roztok přidal do směsi 1 g grafitových vláken z příkladu 4 a 50 g vody. Po třicetiminutovém míchání se vlákna vyjmula z roztoku, vysušila v peci při 110°C , podrobila Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF) prováděné přes noc a vysušila. ESCA analýza produktu ukázala, že koncentrace chloru představuje 0,4 atomových procent. U neošetřených

vláken ESCA analýza nezjistila žádný chlor. Z provedené analýzy vyplývá, že na produkt na bázi grafitových vláken jsou navázány chlorofenylové skupiny.

Příklad 8

Příprava produktu na bázi grafitových vláken

Tento příklad popisuje přípravu produktu na bázi grafitových vláken za použití způsobu podle vynálezu. Přibližně 0,2 g grafitových vláken z příkladu 4 se přidaly do míchaného roztoku 0,025 g 4-chloroanilinu, 0,070 g 90% kyseliny dusičné a 70 g vody. Roztok 0,014 g NaNO_2 ve 2 g vody se přidal do připraveného roztoku a získaná směs se míchala 30 minut. V této směsi se *in situ* vytvořil 4-chlorobenzendiazoniumnitrát, který reagoval s grafitovými vlákny. Vlákna se vyjmula z roztoku, vysušila v peci při 110°C , podrobila Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF) prováděné přes noc a vysušila. ESCA analýza produktu ukázala, že koncentrace chloru představuje 0,4 atomových procent. U neošetřených vláken ESCA analýza nezjistila žádný chlor. Z provedené analýzy vyplývá, že na produktu na bázi grafitových vláken jsou navázány chlorofenylové skupiny.

Příklad 9

Příprava produktu na bázi uhlíkové tkaniny

Tento příklad popisuje přípravu produktu na bázi uhlíkové tkaniny za použití způsobu podle vynálezu. Uhlíková tkanina, mající povrchovou plochu $5,3 \text{ m}^2/\text{g}$, se nechala zreagovat s chlorobenzendiazoniumhexafluorofosfátem za použití způsobu z příkladu 1. Vzorek tohoto materiálu, který se podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF) prováděné přes noc a následnému vysušení, obsahoval 0,4 atomových procent chloru v porovnání s 0,03 atomovými procenty chloru u neošetřené tkaniny (stanoveno ESCA analýzou). Z výsledků analýzy vyplývá, že na produkt na bázi uhlíkové tkaniny jsou navázány chlorofenylové skupiny.

Příklad 10

Příprava produktu na bázi sklovitého uhlíku

Tento příklad popisuje přípravu produktu na bázi sklovitého uhlíku za použití způsobu podle vynálezu. Malý kousek sklovité uhlíkové desky (přibližně 0,5 g) se míchal v roztoku s 0,047 g 4-nitrobenzendiazoniumtetrafluoroborátu ve 30 g vody po dobu 30 minut. Deska se vyjmula z roztoku, vysušila, podrobila Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF) prováděné přes noc a následně vysušila. ESCA analýza ukázala, že produkt obsahoval 2,4 atomových procent dusíku v porovnání s 0,6 atomovými procenty dusíku u neošetřené sklovité uhlíkové desky. Z výsledků analýzy vyplývá, že na produkt na bázi sklovitého uhlíku jsou navázány nitrofenylové skupiny.

Příklad 11

Příprava produktu na bázi aktivního uhlí

Tento příklad popisuje přípravu produktu na bázi aktivního uhlí za použití způsobu podle vynálezu. Aktivní uhlí, mající dusíkovou BET povrchovou plochu $762 \text{ m}^2/\text{g}$, neporézní povrchovou plochu $266 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů $0,20 \text{ ml/g}$, se nechalo zreagovat s chlorobenzen-diazoniumhexafluorofosfátem za použití způsobu z příkladu 1. Vzorek tohoto materiálu, který se podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF) prováděné přes noc a vysušil, obsahoval $0,43 \%$ chloru v porovnání $0,02 \%$ chloru v neošetřeném uhlíku. Takže produkt na bázi aktivního uhlí obsahoval $0,12 \text{ mmol/g}$ chlorofenylových skupin, nebo-li $0,09$ chlorofenylových skupin na čtvereční nanometr. Z výsledků analýzy vyplývá, že na produkt na bázi aktivního uhlí se navázaly chlorofenylové skupiny.

Příklad 12

Příprava produktu na bázi aktivního uhlí

Tento příklad popisuje přípravu produktu na bázi aktivního uhlí za použití způsobu podle vynálezu. Roztok $1,66 \text{ g}$ 4-nitrobenzendiazoniumtetrafluoroborátu ve 100 g vody se přidal do míchané suspenze $7,0 \text{ g}$ aktivního uhlí z příkladu 11 v 70 g vody. Z roztoku se uvolnily bubliny. Po 15 minutách míchání se produkt vysušil v peci při 125°C , podrobil Soxhletově extrakci v tetrahydrofuranu (THF), která se prováděla přes noc a vysušil. ESCA analýza ukázala N1s signál při $406,1 \text{ eV}$ a při $400,9 \text{ eV}$ s relativními plochami $3,2 : 1$. $406,1 \text{ eV}$ signál je způsoben

nitroskupinami a 400,9 eV signál je způsoben dusíkem v původním vzorku a azoskupinami. Při 403 eV nebyl zjištěn žádný signál, z čehož lze usoudit, že produkt neobsahoval žádné diazoniové skupiny. Obsah celkového dusíku představoval 5,6 atomových procent v porovnání s 0,3 atomovými procenty dusíku neošetřeného aktivního uhlí. Z výsledků analýzy vyplývá, že na produkt na bázi aktivního uhlí se navázaly nitrofenylové skupiny.

Příklad 13

Příprava produktu na bázi aktivního uhlí

Tento příklad popisuje přípravu produktu na bázi aktivního uhlí za použití způsobu podle vynálezu. Roztok $p\text{-NH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ se připravil přidáním studeného roztoku 0,483 g NaNO_2 v 10 g vody do roztoku 2,87 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, 0,758 g p -fenylendiaminu a 30 g vody, který se míchal v ledové lázni. Studený diazoniový roztok se přidal do suspenze 7,0 g grafitových vláken z příkladu 11 a 63 g vody, která se míchala při pokojové teplotě. Po patnáctiminutovém míchání se produkt sušil jednu hodinu při 125°C, podrobil Soxhletově extrakci tetrahydrofuranem (THF) prováděné přes noc a vysušil. ESCA analýza produktu ukázala, že koncentrace dusíku představuje 3,5 atomových procent v porovnání s 0,3 atomovými procenty dusíku u neošetřeného aktivního uhlí. Z výsledků analýzy vyplývá, že na produkt na bázi aktivního uhlí se navázaly aminofenylové skupiny.

30.04.98

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy uhlíkového produktu, majícího na uhlíkový materiál navázanu organickou skupinu, v y z n a -
č e n ý t í m , že zahrnuje:

uvedení alespoň jedné diazoniové soli do reakce s uhlíkovým materiálem, zvoleným z grafitového prášku, grafitového vlákna, uhlíkového vlákna, uhlíkové tkaniny, sklovitého uhlíkového produktu a aktivovaného uhlíkového produktu v nepřítomnosti externě aplikovaného elektrického proudu, dostatečného pro redukování diazoniové soli.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m ,
že se reakční krok provádí v aprotickém prostředí.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m ,
že se reakční krok provádí v protickém prostředí.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m ,
že se diazoniová sůl připravuje *in situ*.

5. Způsob přípravy uhlíkového produktu, majícího na uhlíkový materiál navázanu organickou skupinu, v y z n a -
č e n ý t í m , že zahrnuje:

uvedení alespoň jedné diazoniové soli do reakce s uhlíkovým materiálem, zvoleným z grafitového prášku, grafitového vlákna, uhlíkového vlákna, uhlíkové tkaniny, sklovitého uhlíkového produktu a aktivovaného uhlíkového produktu v protickém reakčním prostředí.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl připravuje *in situ* z primárního aminu.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl připravuje *in situ* uvedením primárního aminu do reakce s dusičnanem a kyselinou.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m , že dusičnanem je kovový dusičnan a použije se jeden ekvivalent kyseliny.

9. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl připravuje *in situ* uvedením primárního aminu do reakce s dusičnanem, přičemž primární amin obsahuje silnou kyselinovou skupinu.

10. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl připravuje *in situ* uvedením primárního aminu do reakce s vodným roztokem oxidu dusičného.

11. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že protickým prostředím je vodné prostředí a primárním aminem je amin obecného vzorce A_yArNH_2 , ve kterém:

Ar znamená aromatický radikál, zvolený ze skupiny zahrnující fenyl, naftyl, antracenyl, fenantrenyl, bifenyl a pyridinyl;

A nezávisle znamená substituent na aromatickém radikálu, zvolený z OR, COR, COOR, OCOR, COONa, COOK, $COO^-NR_4^+$, atom halogenu, CN, NR_2 , S_n , SO_3H , SO_3Na , SO_3K , SO_3^- , NR_4^+ , $NR(COR)$, $CONR_2$, NO_2 , PO_3H_2 , PO_3HNa , PO_3Na_2 , $N=NR$, $N_2^+X^-$, $NR_3^+X^-$ a $PR_3^+X^-$; a

lineární větvený nebo cyklický uhlovodíkový radikál případně substituovaný jednou nebo více takovými funkčními skupinami;

R znamená nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo arylovou skupinu;

n znamená celé číslo od 1 do 8;

X^- znamená halogenid nebo aniont odvozený z minerální nebo organické kyseliny; a

y znamená celé číslo od 1 do 5 v případě, že Ar znamená fenyl, od 1 do 7 v případě, že Ar znamená naftyl, od 1 do 9 v případě, že Ar znamená antracenyl, fenantrenyl nebo bifenyl, nebo od 1 do 4 v případě, že Ar znamená pyridinyl.

12. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl připravuje *in situ*.

13. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že se diazoniová sůl připravuje z primárního aminu samostatně, mimo reakční krok.

14. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že protickým reakčním prostředím je vodné prostředí.

15. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že organická skupina diazoniové soli je substituovaná nebo nesubstituovaná a zvolí se z množiny, zahrnující alifatickou skupinu, cyklickou organickou skupinu nebo organickou sloučeninu, mající alifatickou část a cyklickou část.

16. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že protickým reakčním prostředím je voda.

17. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že protickým prostředím je prostředí na bázi alkoholu.

18. Uhlíkový produkt, v y z n a č e n ý t í m , že je připraven způsobem podle nároku 1.

30.04.98

30

19. Uhlíkový produkt, v y z n a č e n ý t í m , že
je připraven způsobem podle nároku 5.

Zastupuje: