

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2019-86**
 (22) Přihlášeno: **14.02.2019**
 (40) Zveřejněno: **26.08.2020**
(Věstník č. 35/2020)
 (47) Uděleno: **10.02.2021**
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: **24.03.2021**
(Věstník č. 12/2021)

B03C 1/015 (2006.01)
B03C 1/01 (2006.01)
B32B 5/16 (2006.01)
B32B 3/08 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
H01F 1/01 (2006.01)
H01F 1/11 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 5/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(56) Relevantní dokumenty:
 LAURENT, Sophie, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. Chemical reviews, 2008, 108.6: 2064-2110; ISSN: 0009-2665.
 CZ PV2011-741 A3; CZ PV2011-677 A3; CN 102070864 A; WO 0127945 A.

(73) Majitel patentu:
 Biologické centrum AV ČR, v. v. i., České
 Budějovice, České Budějovice 2, CZ
 NANOPROGRESS, z.s., Pardubice, Polabiny, CZ

nízkovroucích organických sloučenin. Finální magneticky modifikovaný produkt lze získat ve velmi krátké době, obvykle do 5 až 10 minut, na rozdíl od konvenčních postmagnetizačních technik vyžadujících typicky několika hodinové sušení.

(72) Původce:
 prof. Ing. Ivo Šafařík, DrSc., České Budějovice,
 České Budějovice 2, CZ
 RNDr. Jitka Procházková, Ph.D., České
 Budějovice, České Budějovice 5, CZ
 Ing. Eva Baldíková, Ph.D., Velešín, CZ
 Ing. Mirka Šafaříková, Ph.D., České Budějovice,
 České Budějovice 2, CZ
 Mgr. Kristýna Pospíšková, Ph.D., Olomouc, CZ
 Mgr. Martin Šlais, Ph.D., Čáslav, Čáslav-Nové
 Město, CZ
 Bc. Tomáš Janoušek, Liberec, Liberec VII-Horní
 Růžodol, CZ

(74) Zástupce:
 PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Okružní
 2824, 370 01 České Budějovice, České Budějovice
 3

(54) Název vynálezu:
**Způsob přípravy magnetického
 kompozitního materiálu a suspenze pro
 přípravu tímto způsobem**

(57) Anotace:
 Magnetické kompozitní materiály se obvykle připravují modifikací vhodného diamagnetického neboli nemagnetického materiálu. Předložený způsob magnetické modifikace, umožňující extrémně rychlou přípravu magnetických kompozitních materiálů, je založen na důkladném smísení suspenze magnetických nanočástic a/nebo mikročástic ve vysoce těkavých organických rozpouštědlech s vybraným modifikovaným materiálem. Alternativně je možné provést nástřik magnetické suspenze na modifikovaný diamagnetický materiál. K tomuto účelu je možno využít různé typy magnetických suspenzí, které jsou charakterizovány nízkou teplotou varu použitého organického rozpouštědla, např. chloroform, petrolether, dichlormethan, aceton nebo n-pentan nebo jiných

Způsob přípravy magnetického kompozitního materiálu a suspenze pro přípravu tímto způsobem

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy magnetického kompozitního materiálu a suspenze pro přípravu tímto způsobem.

10

Dosavadní stav techniky

Magnetické kompozitní, případně biokompozitní materiály jsou materiály složené ze dvou a více složek, přičemž jedna z komponent je tvořena magnetickými nanočásticemi či mikročásticemi, 15 jež jsou zodpovědné za odezvu modifikovaného materiálu k vnějšímu magnetickému poli. Tyto materiály mohou být připraveny různými postmagnetizačními technikami. Jedna z nich spočívá např. v přímém navázání ferimagnetických, feromagnetických nebo superparamagnetických nanočástic či mikročástic, často na bázi oxidů železa či feritů, nebo jiných magnetických materiálů, na povrch modifikovaného diamagnetického neboli nemagnetického materiálu, či do 20 jeho pórů. Další technika postmagnetizace je založena na zabudování magnetických částic, příp. jiných magnetických materiálů do polymeru či na kovalentním zesílení (bio)polymeru v přítomnosti magnetických částic.

Postmagnetizace může být provedena např. pomocí magnetických kapalin, což jsou koloidní 25 nanosuspenze magnetických superparamagnetických nanočástic připravených klasickou koprecipitační metodou za přesně definovaných podmínek, nebo pomocí suspenzí magnetických nanočástic a mikročástic, které byly syntetizovány, např. pomocí mikrovlnného záření či mechanochemické energie. Vzhledem k obvyklé nutnosti sušení vytvořeného magnetického kompozitního materiálu za účelem pevné fixace nanočástic na modifikovaném materiálu je 30 nevýhodou vodných magnetických suspenzí zejména fakt, že teplota varu dispergujícího prostředí, tedy vody, je 100 °C, což značně prodlužuje dobu sušení při přípravě magnetických kompozitů; zároveň tento proces úpravy může narušit citlivější biologické materiály. Magnetické částice lze také dispergovat v minerálních či rostlinných olejích, které však obvykle mají vyšší teplotu varu, a zároveň zvyšují hydrofobicitu výsledného modifikovaného materiálu.

35

Úkolem vynálezu je proto vytvoření nové metody rychlé přípravy magnetických kompozitních materiálů, která by odstranila výše uvedené nedostatky a zároveň byla jednoduchá a cenově přijatelná, a to nejen v laboratorním měřítku, ale také v masovém průmyslovém využití.

40

Podstata vynálezu

Vytčený úkol je vyřešen díky způsobu přípravy magnetického kompozitního materiálu podle tohoto vynálezu, při kterém se nemagnetické materiály modifikují suspenzí magnetických 45 nanočástic a/nebo mikročástic. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že se připraví suspenze magnetických nanočástic a/nebo mikročástic v organické sloučenině, s výhodou rozpouštědla s teplotou varu do 70 °C, a touto suspenzí se modifikuje nemagnetický materiál smísením se suspenzí nebo nástřikem suspenze; poté následuje rychlé odpaření rozpouštědla za zvýšené teploty a fixace magnetických částic na povrchu nebo v pórech modifikovaného materiálu. 50 Podstatou vynálezu je tedy extrémně rychlá a jednoduchá příprava magnetických kompozitních materiálů, založená na využití suspenzí magnetických nanočástic a/nebo mikročástic ve vysoce těkavých organických sloučeninách (rozpouštědlech). S výhodou je organické rozpouštědlo vybráno ze skupiny: n-pentan s teplotou varu 36,1 °C, petrolether s teplotou varu 44 až 62 °C, chloroform s teplotou varu 61,2 °C, dichlormethan s teplotou varu 39 °C, aceton s teplotou varu 55 56 °C, případně jiných nízkovroucích organických sloučenin.

Vysoce těkavé neboli „highly volatile“ či HV suspenze magnetických nanočástic a/nebo mikročástic je možno připravit různými postupy. Jeden z možných postupů spočívá ve srážení železnatých a železitých solí ve vhodném poměru amoniakem nebo alkalickým hydroxidem a modifikaci vzniklých magnetických nanočástic a/nebo mikročástic vhodnou mastnou kyselinou, jako např. kyselinou olejovou, následovanou převodem do kyseliny dusičné, vody, acetonu a posléze vybraného vysoce těkavého rozpouštědla za vzniku magnetické suspenze.

Lze využít i alternativní postup přípravy, kdy je např. vodná suspenze mikrovlákně syntetizovaného magnetitu neboli MW magnetitu převedena přes vhodnou sérii rozpouštědel, jako je např. aceton-chloroform do vybraného vysoce těkavého organického rozpouštědla. Magnetické částice nejsou stabilizovány, a proto jsou charakteristické větší nanometrovou a mikrometrovou velikostí. Podobným způsobem je možno využít např. i nanočástice magnetických oxidů železa, které jsou připraveny mechanochemickou syntézou, nebo jinak připravené (nano)částice magnetických oxidů železa nebo feritů.

Předmětem vynálezu je rovněž suspenze pro přípravu magnetického kompozitního materiálu připravená výše uvedeným způsobem. Podstata vynálezu spočívá v tom, že suspenze je tvořena magnetickými nanočásticemi a/nebo mikročásticemi, které je možno připravit mnoha popsányými postupy, které jsou následně suspendovány v organickém rozpouštědle s teplotou varu do 70 °C, s výhodou ze skupiny *n*-pentan, petrolether, chloroform, dichlormethan, aceton, případně v jiných nízkovroucích organických sloučeninách.

Výhody způsobu přípravy magnetického kompozitního materiálu podle tohoto vynálezu spočívají zejména v tom, že umožňuje velmi rychlou, jednoduchou, levnou a snadnou přípravu magnetického kompozitního materiálu vhodného pro masové průmyslové nasazení v široké škále aplikací, např. v biotechnologiích, environmentálních technologiích a v dalších oborech, a zároveň je jednoduchá a cenově přijatelná, a to nejen v laboratorním měřítku, ale také v masovém průmyslovém využití

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

2,0 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ byly rozpuštěny v 5 ml 2M HCl a 5,4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ve 20 ml 2M HCl. Po rozpuštění byly obě soli smíchány a za intenzivního míchání (650 ot./min) byl velmi pomalu přikapáván koncentrovaný roztok hydroxidu amonného (25 % hmotn.) do dosažení pH 10. Za stálého míchání bylo přidáno 1,3 ml kyseliny olejové a suspenze byla míchána další hodinu. Poté byla suspenze zahřívána na vodní lázni vytemperované na 35 °C s postupným zvyšováním teploty na 95 °C rychlostí ca 2 °C/min. Po ochlazení na pokojovou teplotu ca 23 °C byla suspenze okyselena přidavkem 15 % hmotn. HNO_3 na pH 5. Při změně pH byla magnetická suspenze vysrážena a sedimentované magnetické částice byly 4x promyty nejdříve vodou a poté acetonem. Po přidání 40 ml acetonu byla suspenze za stálého míchání (550 ot./min) zahřívána ve vodní lázni na 35 až 50 °C a aceton odpařen. Sediment magnetických částic byl resuspendován v chloroformu, petroletheru, dichlormethanu či *n*-pentanu v závislosti na typu připravované magnetické suspenze (MS). Připravená magnetická suspenze byla odstředěna při 5000 ot./min / 45 min a supernatant byl poté použit např. k magnetické modifikaci krmných kvasinek nebo jiných (bio)materiálů. V typickém příkladu byl 1 g krmných kvasinek *Kluyveromyces marxianus* nebo jiných (bio)materiálů důkladně smíchán se 2 ml petroletherové nebo *N*-pentanové MS. Sušením pod infračervenou (IČ) lampou byl výsledný magnetický derivát připraven ve velmi krátké době, obvykle do 5 až 10 minut a vykazoval odezvu vůči vnějšímu magnetickému poli. Vytvořený magnetický materiál byl dlouhodobě stabilní ve vodné suspenzi.

Příklad 2

5 Za analogických podmínek jako v příkladu 1 s použitím všech typů připravených MS byly modifikovány smrkové piliny, bentonit, biouhel, aktivní uhlí, otruby, pomerančová kůra, hlenka *Japonochytrium*, řasa *Sargassum*, mikrořasa *Chlorella vulgaris*, bakterie *Leptothrix* a mnoho dalších (bio)materiálů. Veškeré magnetické kompozity vykazovaly odezvu vůči vnějšímu magnetickému poli a také dlouhodobou stabilitu ve vodném prostředí.

10 Příklad 3

Analogické podmínky z příkladu 1 byly také použity při magnetizaci textilních (polyuretanových a polyamidových) nanovláken (nanotextilu). Proces postmagnetizace byl ale realizován nástřikem 15 připravených MS na modifikovaný nanotextil, následované sušením pod IČ lampou. Tímto postupem lze magneticky upravit i nanovlákná (nanotextil), která jsou připravena z ve vodě rozpustného polymeru, např. polyvinylalkoholu. Veškeré modifikované materiály také vykazovaly magnetickou odezvu, peroxidasovou aktivitu a byly charakteristické velmi krátkou dobou přípravy (< 5 min).

20 Příklad 4

1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ byl rozpuštěn ve 100 ml destilované vody. Do roztoku byl za stálého míchání přidáván 1M NaOH až do dosažení pH 12. Poté bylo přidáno 100 ml destilované vody a suspenze 25 byla ošetřena mikrovlnným zářením v běžné kuchyňské mikrovlnné troubě (10 min, výkon 700 W). Vzniklé magnetické částice byly opakovaně promyty vodou do neutrální reakce. 10 ml magnetického sedimentu bylo poté převedeno do vhodného objemu (např. 50 ml) nízkovroucí organické fáze pomocí eluotropní řady (např. aceton a chloroform); výsledná magnetická suspenze nejčastěji obsahovala *n*-pentan či petrolether. Takto připravená suspenze HV MW magnetitu byla obvykle uchovávána při -18°C pro další použití. Magnetická modifikace 1 g 30 práškového materiálu (např. smrkových pilin) byla provedena důkladným smícháním s 5 ml připravené suspenze (HV MW magnetit) v kádince a krátkým sušením v digestoři při cca 40 až 50°C (< 1 min až několik min) na vyhřívané plotně nebo pod IČ lampou. Pro zvýšení magnetické odezvy modifikovaného materiálu je možné využít větší objemy magnetické suspenze. Podle tohoto příkladu s využitím pentanové MS byly připraveny magnetické deriváty 35 prášku získaného z PET lahví, drceného skla, čedičové vaty, papíroviny, sušených pekařských kvasinek (*S. cerevisiae*), sušené mikrořasy *Chlorella vulgaris*, sušené makrořasy *Sargassum horneri* a *Jania rubens*, biouhlu, aktivního uhlí, otrub a dalších (bio)materiálů. Všechny uvedené sypké materiály modifikované petroletherovou a pentanovou magnetickou suspenzí vykazovaly odezvu vůči vnějšímu magnetickému poli a dlouhodobou stabilitu (měsíce) ve vodném prostředí.

40

Příklad 5

Podle příkladu 4 byla suspenze HV MW magnetitu použita pro magnetickou modifikaci 45 polyurethanových, polykaprolaktonových a polyamidových nanovláken (nanotextilu) nebo různých typů textilních materiálů. Úprava (nano)textilních materiálů spočívá v nástřiku vysoce těkavé magnetické suspenze pomocí vhodných rozstřikovačů a jejich následném usušení na vhodné podložce v digestoři. Finální magneticky modifikované materiály byly ve všech testovaných případech připraveny v časovém intervalu cca 1 až 5 minut, vykazovaly magnetickou odezvu a vysokou stabilitu ve vodném prostředí.

50

Příklad 6

Analogické podmínky z příkladu 4 byly také použity pro přípravu složitějšího magnetického kompozitu. 5 ml pentanové magnetické suspenze bylo smícháno se 100 mg MnO_2 (burelu) a 55 100 mg smrkových pilin. Po odpaření vysoce těkavého rozpouštědla vykazoval výsledný materiál

nejen odezvu vůči vnějšímu magnetickému poli, ale také schopnost rozkládat peroxid vodíku. Stabilita magnetického kompozitu ve vodném prostředí byla delší než jeden měsíc.

Příklad 7

5

2,0 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ byly rozpuštěny v 5 ml 2M HCl a 5,4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ve 20 ml 2M HCl. Po rozpuštění byly obě soli smíchány a za intenzivního míchání (650 ot./min) byl velmi pomalu přikapáván koncentrovaný roztok hydroxidu amonného (25 % hmotn.) do dosažení pH 10. Vytvořená suspenze byla naředěna vodou a zahřívána při 100 °C po dobu 1 hodiny. Magnetické

10 částice byly opakovaně promyty vodou do neutrální reakce. 10 ml magnetického sedimentu bylo poté převedeno do vhodného objemu (např. 50 ml) nízkovroucí organické fáze pomocí eluotropní řady (např. aceton a chloroform); výsledná magnetická suspenze nejčastěji obsahovala *n*-pentan, petrolether či dichlormethan. Modifikace nemagnetických materiálů probíhala analogicky jako v příkladu 4.

15

Příklad 8

Směs 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 1 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a 4 g NaCl byla v třecí misce intenzivně roztírána po dobu 10 až 30 min. Poté bylo přidáno 2,5 g práškového KOH a intenzivní tření pokračovalo po

20 dobu 10 až 30 min. Vytvořené magnetické částice byly opakovaně promyty vodou do neutrální reakce a následně pomocí eluotropní řady (např. aceton a chloroform) převedeny do vhodného nízkovroucího rozpouštědla, např. *n*-pentanu, petroletheru či dichlormethanu. Modifikace nemagnetických materiálů probíhala analogicky jako v příkladu 4.

25

Průmyslová využitelnost

Magnetické kompozitní materiály připravené způsobem dle tohoto vynálezu lze využít v nejrůznějších průmyslových aplikacích, např. jako adsorbenty xenobiotik, jako jsou organická

30 barviva, těžké kovy, radionuklidy, endokrinní disruptory, metabolity léčiv apod., jako nosiče imobilizovaných enzymů či buněk pro různé katalytické reakce, jako je např. rozklad peroxidu vodíku, či jako nosiče afinitních ligandů. Odezva připravených materiálů k vnějšímu magnetickému poli umožňuje jejich rychlou a selektivní separaci pomocí permanentního magnetu, elektromagnetu či vhodného magnetického separátoru. Alternativně je možné využít

35 magneticky modifikované materiály pro stínění elektromagnetického pole. Extrémně rychlá příprava těchto materiálů pak umožňuje nejen jejich okamžité použití, ale také snížení finančních nákladů vybrané aplikace.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob přípravy magnetického kompozitního materiálu, při kterém se nemagnetické materiály modifikují suspenzí magnetických nanočástic a/nebo mikročástic, **vyznačující se tím**, že suspenzí magnetických nanočástic a/nebo mikročástic v organické sloučenině s teplotou varu do 70 °C se modifikuje nemagnetický materiál smísením se suspenzí nebo nástřikem suspenze.
- 10 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že organickou sloučeninou je organické rozpouštědlo ze skupiny: *n*-pentan, petrolether, chloroform, dichlormethan, aceton.
- 15 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že magnetické nanočástice a/nebo mikročástice se připraví smísením železnatých sloučenin a železitých sloučenin v molárním poměru 1:2, následované přidáním amoniaku nebo alkalického hydroxidu, přičemž se vysráží magnetické nanočástice a/nebo mikročástice magnetických oxidů železa, ke kterým se přidá masťná kyselina, následně se přidá kyselina dusičná, aceton, voda, a nakonec se takto připravené magnetické nanočástice a/nebo mikročástice přidají do organického rozpouštědla za vzniku suspenze.
- 20 4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že magnetické nanočástice a/nebo mikročástice se připraví z mikrovlnně syntetizovaného magnetitu nebo magnetických oxidů železa připravených mechanochemickým postupem, které se převedou přes sérii rozpouštědel aceton-chloroform do organického rozpouštědla.