

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2019-178
(22) Přihlášeno: 24.03.2019
(40) Zveřejněno: 14.10.2020
(Věstník č. 42/2020)
(47) Uděleno: 02.09.2020
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 14.10.2020
(Věstník č. 42/2020)

B01D 69/12 (2006.01)
B01D 61/24 (2006.01)
B01D 61/38 (2006.01)
C07B 57/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
INGOLE, Pravin G.; BAJAJ, Hari C.; SINGH, Kripal. Membrane separation processes: Optical resolution of lysine and asparagine amino acids. Desalination, 2014, 343: 75-81, ISSN: 0011-9164; YALCINKAYA, Baturalp; YALCINKAYA, Fatma; CHALOUPEK, Jiri. Thin film nanofibrous composite membrane for dead-end seawater desalination. Journal of Nanomaterials, 2016, ISSN: 1687-4110. WO 2013118148 A1; WO 2010109490 A1.

(73) Majitel patentu: Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha 6, Lysolaje, CZ
Technická univerzita v Liberci, Liberec, Liberec I-Staré Město, CZ
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 6, Dejvice, CZ
separace enantiomerů, a zařízení pro provádění tohoto způsobu.

(72) Původce:
RNDr. Jana Gaálová, Ph.D., Praha 5, Jinonice, CZ
Ing. Fatma Yalcinkaya, Ph.D., Liberec, Liberec XIII-Nové Pavlovice, CZ
doc. Ing. Michal Kohout, Ph.D., Praha 10, Strašnice, CZ
Ing. Petra Cuřínová, Ph.D., Praha 5, Jinonice, CZ
prof. Ing. Ivan Stibor, CSc., Praha 9, Vysočany, CZ
Ing. Pavel Izák, Ph.D., DSc., Praha 9, Koloděje, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52, 170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
Kompozitní chirální membrána, způsob její přípravy a způsob obohacování směsí enantiomerů

(57) Anotace:
Kompozitní membrána, která obsahuje mikrovláknou termoplastovou vrstvu ze směsi polyethylenu a polypropylenu a nanovláknou vrstvu z polymeru vybraného ze skupiny zahrnující polyamidy, polyurethany, polymočoviny a jejich směsi, které společně tvoří laminát, a polymer nanosený na vláknech a obsahující chirální monomerní jednotky odvozené od *trans*-1,2-diaminocyklohexanu a achirální monomerní jednotky odvozené od chloridu vicesytné achirální karboxylové kyseliny a 1,3-diaminobenzenu, přičemž polymer tvoří vnější vrstvu membrány. Řešení dále popisuje použití kompozitní membrány pro chirální separace, a způsob přípravy této membrány. Je popsán způsob obohacování kapalných směsí enantiomerů nebo roztoků směsí enantiomerů o jeden enantiomer, nebo

Kompozitní chirální membrána, způsob její přípravy a způsob obohacování směsí enantiomerů

5 Oblast techniky

Vynález se týká kompozitní membrány pro chirální separace, a způsobu přípravy této membrány. Dále se vynález týká způsobu obohacování kapalných směsí enantiomerů nebo roztoků směsí enantiomerů o jeden enantiomer, nebo separace enantiomerů, a zařízení pro provádění tohoto způsobu.

Dosavadní stav techniky

15 Jednotlivé enantiomery chirální látky mohou mít v chirálním prostředí živého organismu výrazně odlišné účinky. Jeden z enantiomerů tak může mít účinek nižší, žádný, zcela opačný, nebo může být pro organismus i toxický. V současné době tak sílí tlak regulačních orgánů na charakterizaci účinků obou enantiomerů nových léčiv a používání enantiomerně čistých léčivých přípravků namísto racemických směsí. Studie z oblasti environmentální toxikologie přinesly důležité poznatky v "chirální toxikologii", které ukazují závislost na enantiomerním složení s ohledem na bio-akumulaci, perzistenci a toxicitu. Separace jednotlivých enantiomerů vedoucí k maximalizaci klinických účinků nebo ke snížení toxicity léku je tak zásadní pro zvýšení celkové bezpečnosti léčiv. Jeden z přístupů k opticky čistým enantiomerům je založen na vývoji asymetrické syntézy pouze jednoho z enantiomerů; druhý pak využívá separaci směsi obou enantiomerů. Ve srovnání s enantioselektivními krystalizačními procesy nebo preparativní chromatografií mají procesy separací pomocí membrán výhodu zejména z ekonomického hlediska.

Pertrakce je jednou ze separačních metod používaných pro separaci kapalných směsí. Její princip je podobný principu extrakce kapaliny. Při extrakci kapaliny je původní směs a extrakční činidlo v přímém kontaktu a separační proces je založen na rozpustnosti látky v obou fázích, tj. na distribučním poměru. V obou případech jsou obě média dodatečně oddělena neporézní polymerní nebo kapalnou membránou, která zprostředkovává transport jednotlivých složek mezi nimi.

Oddělování směsí pomocí pertrakce není rovnovážným procesem, ale je řízeno kinetikou membránových separačních procesů a je založeno na jiné rychlosti transportu membránou pro každou složku směsi. V současné době jsou velmi běžným typem membrán pro pertrakci kapalných směsí. Ty mohou být rozděleny do několika typů, v závislosti na jejich struktuře a způsobu přípravy. Velmi významnými kapalnými membránami jsou zejména zakotvené kapalně membrány, kde membránová fáze (kapalina) je udržována v pórech mikroporézního nosného materiálu kapilárními silami. Tyto membrány se běžně používají pro separaci látek z jednoho vodného roztoku do druhého, zatímco samotná membrána obsahuje organické rozpouštědlo imobilizované v polymerním nosiči. Také systémy s opačným uspořádáním, tj. dvě nevodné fáze oddělené membránou obsahující vodu, se často používají. Dále se někdy používá separační systém, kde je kapalina membrány imobilizována mezi dvěma neporézními filmy neselektivně propustnými pro přepravované látky [Kislik, V. S., Introduction. In Liquid Membranes - Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment, Elsevier: 2010]. Dalšími používanými typy kapalných membrán jsou například polymerní inkluzní membrány nebo gelové kapalně membrány. Kromě kapalinových membrán lze použít také neporézní polymerní membrány, jako jsou membrány ze silikonového kaučuku.

Jednou z největších výhod pertrakce je zejména flexibilita membrán, snadnost jejich přípravy, možnost eliminace některých hlavních problémů extrakce kapalinou, jako je například nežádoucí interakce toxických extrakčních činidel se separovanou směsí, nebo tvorba emulzí. Navíc, na rozdíl od extrakce, lze použít u pertrakce i přenos látek z jednoho vodného roztoku do druhého.

55

Třívrstvá membrána na laminovaném nosiči byla použita pro odstranění solí z vody [Yalcinkaya B, Yalcinkaya F, Chaloupek J.; Optimisation of thin film composite nanofiltration membranes based on laminated nanofibrous and nonwoven supporting material. Desalin Water Treat 2017;59:19–30.; Yalcinkaya B, Yalcinkaya F, Chaloupek J.; Thin Film Nanofibrous Composite Membrane for Dead-End Seawater Desalination. J. Nanomater 2016;2016:1–12.]. Tyto odsolovací membrány však nebyly vhodné ani nebyly určeny pro dělení enantiomerů nebo obohacování směsí enantiomerů.

Úkolem předkládaného vynálezu je poskytnout membránu, postup a zařízení pro dělení směsí enantiomerů a/nebo obohacení směsí jedním z enantiomerů, které budou mít vysokou kapacitu a účinnost při efektivním průběhu dělení směsí.

Podstata vynálezu

Efektivní dělení směsí enantiomerů řeší membrána, způsob a zařízení podle vynálezu, které jsou popsány dále.

Předmětem předkládaného vynálezu je kompozitní membrána, obsahující

- mikrovláknennou termoplastovou vrstvu;
- nanovláknennou vrstvu z polymeru vybraného ze skupiny zahrnující polyamidy, polyurethany, polymočoviny a jejich směsi,
- polymer nanesený na vláknech a obsahující alespoň jeden typ chirálních monomerních jednotek a alespoň jeden typ achirálních monomerních jednotek, a popřípadě směs chirálních a achirálních monomerů nanesenou na vláknech, přičemž polymer tvoří vnější vrstvu membrány.

Vlákny se zde rozumí nanovlákna a mikrovlákna. Mikrovlákna mají typicky průměr v rozmezí 1 až 100 mikrometrů, s výhodou 5 až 50 mikrometrů, výhodněji 10 až 20 mikrometrů. Nanovlákny se rozumí vlákna o průměru 1 až 1000 nm, výhodněji 10 až 700 nm.

Mikrovláknenná vrstva je vytvořena z termoplastu. Výhodně je mikrovláknenná vrstva vytvořena ze směsi polyethylenu a polypropylenu, v hmotnostním poměru polyethylen:polypropylen v rozmezí 10:90 až 50:50, výhodněji 10:90 až 30:70.

Mikrovláknenná vrstva slouží jako nosič dalších složek, a termoplasty jí propůjčují vhodné mechanické vlastnosti. Ve výhodném provedení, kdy je mikrovláknenná vrstva vytvořena ze směsi polyethylenu a polypropylenu, má polypropylen funkci stabilizačního polymeru, zajišťujícího pevnost a strukturní stabilitu, a polyethylen zajišťuje flexibilitu a při tepelném slisování (laminaci) je lepkavou složkou zajišťující termoplasticitu.

Nanovláknenná vrstva je vytvořena z polymeru vybraného z polyamidů, polyurethanů, polymočovin a jejich směsí. Nanovláknenná vrstva je nejvýhodněji připravena z nanovláken polyamidu, zejména polyamidu 6 (polykaprolaktamu).

Zejména na nanovláknenné vrstvě je nanesen polymer zodpovědný za chirálně-selekční aktivitu membrán. Protože nanovláknenná vrstva má typicky velký povrch, zajišťuje její použití zvýšení kapacity. Ve spojení s mikrovláknennou vrstvou má nanovláknenná vrstva vysokou účinnost pro dělení směsí enantiomerů, a přitom je stabilní i při dlouhodobém používání.

Nanovláknenná vrstva je vytvořena z polymeru, který lze zvláknit a který lze laminovat. Pro proveditelnost metody je důležité, aby zvláknování i laminaci bylo možno provádět reprodukovatelně, a to uvedené polymery splňují.

Mikrovláknenná vrstva a nanovláknenná vrstva s výhodou společně tvoří laminát. Laminátem je zde míněn výsledek laminace, tj. společného tepelného ošetření vrstev při současné aplikaci tlaku.

- 5 Polymer obsahující alespoň jeden typ chirálních monomerních jednotek a alespoň jeden typ achirálních monomerních jednotek je složkou, která se hlavně podílí na chirální separaci. Ve výhodném provedení obsahuje polymer alespoň dva typy achirálních monomerních jednotek a alespoň jeden typ chirálních monomerních jednotek.
- 10 S výhodou je polymerem obsahujícím alespoň jeden typ chirálních monomerních jednotek a alespoň jeden typ achirálních monomerních jednotek polyamid. V takovém provedení mohou být achirálními monomery chlorid vícesytné karboxylové kyseliny (tj. karboxylové kyseliny s alespoň dvěma karboxylovými skupinami) a amin s alespoň dvěma aminoskupinami, a chirálním monomerním může být chirální amin s alespoň dvěma aminoskupinami. Monomerní jednotky
- 15 polymeru jsou odvozeny od uvedených monomerů, tedy jedná se o jednotky vzniklé z monomerů při polymerizační reakci.

V jednom výhodném provedení jsou achirálními monomerními jednotkami jednotky odvozené od dichloridu benzen-1,3-dikarboxylové kyseliny a jednotky odvozené od 1,3-diaminobenzenu, a

20 chirálními monomerními jednotkami jsou jednotky odvozené od *trans*-1,2-diaminocyklohexanu. Chirálními a achirálními monomery jsou v takovém případě *S,S*-1,2-diaminocyklohexan, 1,3-diaminobenzen a dichlorid benzen-1,3-dikarboxylové kyseliny.

Dále je předmětem vynálezu způsob přípravy kompozitní membrány, při němž se na

25 mikrovláknennou vrstvu z termoplastu, s výhodou tvořenou kopolymerem polyethylenu a polypropylenu v hmotnostním poměru polyethylen:polypropylen v rozmezí 10:90 až 50:50, například ve formě tkaniny, nanese nanovláknenná vrstva z polymeru vybraného ze skupiny zahrnující polyamidy, polyurethany, polymočoviny a jejich směsi, tyto dvě vrstvy se podrobí laminaci za vzniku laminátu, a následně se laminát vloží do prvního roztoku obsahujícího chirální

30 monomer (rovněž nazývaný chirální selektor) a popřípadě i první achirální monomer, přičemž chirální a první achirální monomer spolu nereagují za vzniku polymeru, a následně se laminát z prvního roztoku vyjme a vloží do druhého roztoku obsahujícího druhý achirální monomer, který reaguje s chirálním monomerním a prvním achirálním monomerním, je-li přítomen, za vzniku polymeru, přičemž druhý roztok je nemísitelný nebo omezeně mísitelný s prvním roztokem. Tento

35 postup polymerizace odpovídá polymerizaci na rozhraní fází.

Nanovláknenná vrstva může být připravena například elektrostatickým zvlákněním, a může být na mikrovláknennou vrstvu položena, nebo zvlákněná přímo na jejím povrchu.

40 Laminací se rozumí tepelné ošetření vrstev při současné aplikaci tlaku. Laminace se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí 110 až 150 °C, výhodněji při teplotě v rozmezí 125 až 135 °C, po dobu alespoň 30 sekund, výhodněji po dobu alespoň jedné minuty, nejvýhodněji po dobu 90 sekund. Tlakem je přitlačení obou vrstev k sobě, například tlakem v rozmezí 5 až 50 N/cm.

45 Ve výhodném provedení, kdy je chirálním monomerním *S,S*-1,2-diaminocyklohexan, prvním achirálním monomerním je 1,3-diaminobenzen, a druhým achirálním monomerním je dichlorid benzen-1,3-dikarboxylové kyseliny, může být polymerace prováděna následovně: Připraví se dva roztoky – organický, vzniklý rozpuštěním dichloridu benzen-1,3-dikarboxylové kyseliny v nepolárním rozpouštědle (s výhodou alkanu, jako je hexan), a vodný, kdy se ve vodě rozpustí

50 1,3-diaminobenzen a chirální selektor *S,S*-1,2-diaminocyklohexan. Každý z roztoků má s výhodou celkovou koncentraci monomeru nebo směsi monomerů v rozmezí 0,2 % až 2,0 % w/v. Vlastní polymerace se provádí takto: suchá laminovaná tkanina se ponoří do míchaného vodného roztoku, načež se ponechá odkapat za pokojové teploty, a následně se ponoří do organického roztoku dichloridu kyseliny 1,3-benzendikarboxylové. Poté se kompozitní membrána vyjme a suší

v sušárně, načež je připravena k použití. Je výhodné, pokud se hotová membrána po vysušení organického rozpouštědla uvede do kontaktu s vodou, aby neztratila hydrofilní vlastnosti.

5 Poměr prvního achirálního (např. 1,3-diamino benzenu) a chirálního (např. *S,S*-1,2-diamino cyklohexanu) monomeru a monomerní jednotky pak určuje selektivitu při dělení optických izomerů, dosahovanou průchodem membránou. S výhodou je poměr chirálního monomeru a prvního achirálního monomeru, například *S,S*-1,2-diamino cyklohexanu a 1,3-diamino benzenu, v rozmezí 5:95 až 80:20. Výhodněji je v rozmezí 5:95 až 15:85 nebo v rozmezí 30:70 až 50:50.

10 Dalším předmětem vynálezu je způsob separace směsi enantiomerů a/nebo obohacení směsi jedním z enantiomerů, kdy se kapalná směs enantiomerů nebo roztok směsi enantiomerů uvede do kontaktu s kompozitní membránou podle vynálezu. Obvykle se pak odebírá směs či enantiomer, který projde membránou, tedy permeát.

15 S výhodou se způsob separace enantiomeru nebo obohacení enantiomerem provádí v pertrakčním uspořádání.

Dále je předmětem vynálezu zařízení pro provádění separace směsi enantiomerů a/nebo obohacení směsi jedním z enantiomerů, které obsahuje dvě komory oddělené membránou podle vynálezu.
20 S výhodou jsou obě komory opatřeny míchacími zařízeními.

Kompozitní membrána podle vynálezu je připravitelná s nízkými ekonomickými náklady, zároveň však umožňuje rychlou, reprodukovatelnou a efektivní separaci enantiomerů nebo obohacování směsi jedním z enantiomerů.

25 Vynález je dále ilustrován v následujících příkladech provedení. Příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezuje.

30 Objasnění výkresů

Obr. 1 znázorňuje schematicky vrstevnatou strukturu kompozitní membrány. (A) – nosná vrstva, tedy mikrovláknenná vrstva; (B) – nanovláknenná vrstva spojená s nosnou vrstvou laminací; (C) – vnější vrstva polymeru vzniklého polymerací chirálního monomeru a achirálních monomerů.

35 Obr. 2 schematicky znázorňuje uspořádání petrakčního experimentu.

40 Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1: Příprava kompozitní membrány

Nosná polymerní mikrovláknenná (průměr mikrovláken v rozmezí 10 až 100 mikrometrů) termoplastová tkanina ze směsi polyethylenu a polypropylenu v hmotnostním poměru 20/80; 18
45 g/m², se překryje elektrostatickým zvlákněním připravenou nanotkaninou z polyamidu 6 (2 g/m², průměr nanovláken 117 ± 26 nm). Zvláknění se provádí na komerčním zařízení firmy Elmarco, s.r.o. z roztoku polyamidu 6 (12 % w/v) ve směsi kyseliny mravenčí a octové v poměru 1:1. Zvláknění se provede za následujících podmínek. Vzdálenost elektrod: 180 mm, vlhkost v pracovním prostoru: 30 %, posun drátové (odpařovací) elektrody: 245 mm/s, posun přijímací
50 elektrody: 405 mm/s, posun podložky: 1,5 mm/s. Mikrovláknenná a nanovláknenná vrstva se na sebe položí, obě vrstvy se laminují, to jest přitlačí k sobě při teplotě v rozmezí 125 až 135 °C po dobu 90 sekund tlakem 15 N/cm. Vlastní membrána se připraví metodou polymerizace na rozhraní fází následujícím postupem. Připraví se dva roztoky – organický, vzniklý rozpuštěním dichloridu benzen-1,3-dikarboxylové kyseliny v hexanu, a vodný, kdy se ve vodě rozpustí 1,3-diaminobenzen
55 (*meta*-fenylendiamin, dále je používána zkratka MPD) a chirální selektor *S,S*-1,2-

diaminocyklohexan (dále je používána zkratka DACH). Každý roztok měl celkovou koncentraci v rozmezí 0,2 % až 2,0 % w/v. Suchá laminovaná tkanina se ponoří do míchaného vodného roztoku na dobu 60 sekund, načež se ponechá odkapat za pokojové teploty po dobu 5 minut, a poté se ponoří do organického roztoku dichloridu kyseliny 1,3-benzendikarboxylové v hexanu na dobu 90 sekund. Poté se tkanina vyjme a vysuší v sušárně při 100 °C po dobu 10 minut. Je vhodné pak tkaninu vložit do vody, aby se nesnížily hydrofilní vlastnosti membrány.

Na obrázku 1 je schematicky znázorněna vrstevnatá struktura kompozitní membrány. Vrstva (A) je tvořena mikrovláknennou tkaninou. Vrstva (B) je tvořena nanovláknennou tkaninou, laminací je spojená s první nosnou vrstvou. Konečně poslední vrstva (C) je tvořena produktem reakce dichloridu dikarboxylové kyseliny s dostupnými aminoskupinami.

Příklad 2: Obohacování modelového racemického roztoku tryptofanu metodou pertrakce

D,L-tryptofan o čistotě > 99 % byl zakoupen od společnosti Sigma-Aldrich. Roztok o celkové koncentraci 0,1 % hmotn. racemického D,L-tryptofanu byl připraven v deionizované vodě a následně analyzován kapalinovou chromatografií.

Zařízení pro pertrakční experimenty je znázorněno na obr. 2. Obsahuje nerezovou kruhovou celu o průměru 5,8 cm a šířce 6 cm. Ve středu je cela rozdělena na dvě komory (nástřikovou a permeátovou komoru) membránou 7 o průměru 2,5 cm, ukotvenou v kotouči z nerezové oceli. Každá komora byla opatřena magnetickým míchadlem 6, poháněným elektromotorem 3 s rotujícím magnetem 2. Každá komora byla rovněž opatřena vstupem 5 pro plnění a výstupem 4 pro odběr, každý vstup a výstup je s výhodou opatřen septem. Dále je cela opatřena temperačním pláštěm, temperovaným ethanolem přiváděným z kryostatu 1. Pokusy byly prováděny při konstantní teplotě 25 °C, udržované pomocí temperačního pláště pertrakční cely s čerpáním ethanolu.

Chirální membrána (není-li uvedeno jinak, byla použita membrána připravená postupem podle příkladu 1) byla vykrojena do požadovaného tvaru těsně před začátkem experimentu za použití kulatého řezacího razníku o průměru 3 cm a pak upevněna mezi dvě části nerezového disku pomocí šroubů. Cela byla poté uzavřena z obou stran a komory byly naplněny – pravá komora stripujícími roztokem – permeátová komora (deionizovaná voda) a levá komora nástřikem (racemická směs ve vodě) současně, takže osmotický tlak byl udržován stejný na obou stranách membrány. Obě komory byly vybaveny magnetickým míchadlem potaženým teflonem a neustále míchány s použitím vnějších rotačních magnetů. Vzorky pro analýzu složení byly v pravidelných časových intervalech odebírány přes septa (1 ml) z permeátové komory pertrakční cely, a (1 ml) z nástřikové komory pertrakční cely jednorázovými sanitárními injekčními stříkačkami; první hodinu častěji (0, 5, 15, 30, 60 min), pak v různých hodinových intervalech v závislosti na rychlosti dělení. Odběr vzorků byl proveden nejdříve ze stripovacího roztoku a potom z přívodu. Zatímco byl vzorek odebírán, byla další jehla prostrčena přes septum druhé komory, aby se zabránilo změně osmotických tlaků v komoře. Vzorky byly poté analyzovány kapalinovou chromatografií (HPLC) následovně: chirální kolona Chiralpak ZWIX (+) (150 × 3 mm, ID, 3 μm), mobilní fáze methanol/voda 99/1% v/v, kyselina mravenčí (50 mM), diethylamin (25 mM), průtok 0.5 ml/min izokraticky, detekce UV-DAD, 254 nm. Enantiomerní obohacení je v následujících příkladech uvedeno po dosažení rovnovážného stavu.

Příklad 3 – srovnávací

Bylo provedeno měření podle příkladu 2 s použitím kompozitní membrány připravené postupem podle příkladu 1, přičemž byl při přípravě membrány vynechán chirální selektor (MPD/DACH = 100/0).

Vstupní roztok byl racemický roztok D,L-tryptofanu (tj. D-50/L-50). Poměr enantiomerů tryptofanu v permeátu v rovnováze: D-51/L-49. Tento příklad je srovnávací a ukazuje, že bez přítomnosti chirálního selektoru v membráně nedochází k enantiomernímu obohacování.

Příklad 4

5 Bylo provedeno měření podle příkladu 2 s použitím kompozitní membrány připravené postupem podle příkladu 1, přičemž hmotnostní poměr monomerů ve vodném roztoku byl MPD/DACH = 90/10. Vstupní roztok byl racemický roztok D,L-tryptofanu (tj. D-50/L-50). Poměr enantiomerů tryptofanu v permeátu v rovnováze: D-80/L-20.

Příklad 5

10 Bylo provedeno měření podle příkladu 2 s použitím kompozitní membrány připravené postupem podle příkladu 1, přičemž hmotnostní poměr monomerů ve vodném roztoku byl MPD/DACH = 80/20. Vstupní roztok byl racemický roztok D,L-tryptofanu (tj. D-50/L-50). Poměr enantiomerů tryptofanu v permeátu v rovnováze: D-60/L-40.

15

Příklad 6

20 Bylo provedeno měření podle příkladu 2 s použitím kompozitní membrány připravené postupem podle příkladu 1, přičemž hmotnostní poměr monomerů ve vodném roztoku byl MPD/DACH = 70/30. Vstupní roztok byl racemický roztok D,L-tryptofanu (tj. D-50/L-50). Poměr enantiomerů tryptofanu v permeátu v rovnováze: D-65/L-35.

25

Příklad 7

30 Bylo provedeno měření podle příkladu 2 s použitím kompozitní membrány připravené postupem podle příkladu 1, přičemž hmotnostní poměr monomerů ve vodném roztoku byl MPD/DACH = 60/40. Vstupní roztok byl racemický roztok D,L-tryptofanu (tj. D-50/L-50). Poměr enantiomerů tryptofanu v permeátu v rovnováze: D-75/L-25.

35

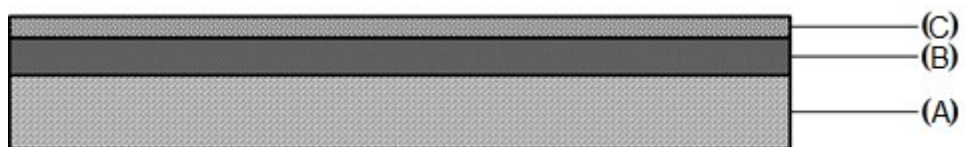
Příklad 8

Bylo provedeno měření podle příkladu 2 s použitím kompozitní membrány připravené postupem podle příkladu 1, přičemž hmotnostní poměr monomerů ve vodném roztoku byl MPD/DACH = 50/50. Vstupní roztok byl racemický roztok D,L-tryptofanu (tj. D-50/L-50). Poměr enantiomerů tryptofanu v permeátu v rovnováze: D-62/L-38.

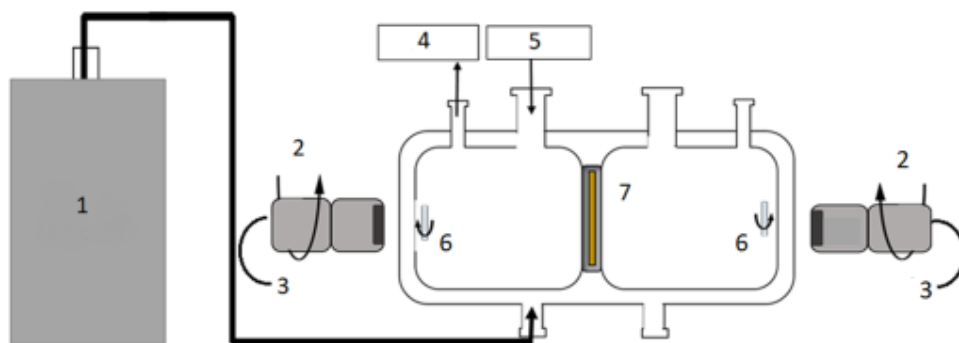
PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Kompozitní membrána, **vyznačující se tím**, že obsahuje
- mikrovláknennou termoplastovou vrstvu ze směsi polyethylenu a polypropylenu, v hmotnostním poměru polyethylen:polypropylen v rozmezí 10:90 až 50:50;
 - nanovláknennou vrstvu z polymeru vybraného ze skupiny zahrnující polyamidy, polyurethany, polymočoviny a jejich směsi,
 - 10 - přičemž mikrovláknenná vrstva a nanovláknenná vrstva společně tvoří laminát,
 - polymer nanesený na vláknech a obsahující chirální monomerní jednotky odvozené od *trans*-1,2-diaminocyklohexanu, achirální monomerní jednotky odvozené od chloridu vícesytné achirální karboxylové kyseliny a achirální monomerní jednotky odvozené od 1,3-diaminobenzenu, přičemž polymer tvoří vnější vrstvu membrány.
- 15 2. Kompozitní membrána podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že mikrovláknenná vrstva je vytvořena ze směsi polyethylenu a polypropylenu, v hmotnostním poměru polyethylen:polypropylen v rozmezí 10:90 až 30:70.
- 20 3. Kompozitní membrána podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že nanovláknenná vrstva je připravena z nanovláken polyamidu, s výhodou polyamidu 6.
- 25 4. Způsob přípravy kompozitní membrány podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že se na mikrovláknennou vrstvu ze směsi polyethylenu a polypropylenu v hmotnostním poměru polyethylen:polypropylen v rozmezí 10:90 až 50:50 nanese nanovláknenná vrstva z polymeru vybraného ze skupiny zahrnující polyamidy, polyurethany, polymočoviny a jejich směsi, tyto dvě vrstvy se podrobí laminaci za vzniku laminátu, a následně se laminát vloží do prvního roztoku obsahujícího *trans*-1,2-diaminocyklohexan a 1,3-diaminobenzen, a následně se laminát z prvního roztoku vyjme a vloží do druhého roztoku obsahujícího chlorid vícesytné achirální karboxylové kyseliny, který reaguje s *trans*-1,2-diaminocyklohexanem a 1,3-diaminobenzenem za vzniku polymeru, přičemž druhý roztok je nemísitelný nebo omezeně mísitelný s prvním roztokem.
- 30 5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že laminace se provádí při teplotě v rozmezí 110 až 150 °C, výhodněji při teplotě v rozmezí 125 až 135 °C, po dobu alespoň 30 sekund, výhodněji po dobu alespoň jedné minuty, nejvýhodněji po dobu 90 sekund.
- 40 6. Způsob separace směsi enantiomerů a/nebo obohacení směsi jedním z enantiomerů, **vyznačující se tím**, že se kapalná směs enantiomerů nebo roztok směsi enantiomerů uvede do kontaktu s kompozitní membránou podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v pertrakčním uspořádání, a získá se permeát.
- 45 7. Zařízení pro provádění způsobu podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že obsahuje dvě komory oddělené membránou podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, s výhodou jsou obě komory opatřeny míchacími zařízeními.

1 výkres



Obr. 1



Obr. 2