

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 244991 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436624**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.30**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.07.04 BUP 27/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.04.15 WUP 16/2024**

(51) MKP:

**C08F 8/32** (2006.01)

**C08F 20/14** (2006.01)

**C08F 20/34** (2006.01)

**C08G 83/00** (2006.01)

**C08K 5/19** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**PRZEDSIĘBIORSTWO INNOWACYJNO  
WDROŻENIOWE DELTA SPÓŁKA  
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,  
Dołsk, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**SOMAYE AKBARI, Teheran, IR**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Marek Passowicz, Poznań, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania hybrydy dendrymerów poliamidoaminowych i surfaktantów gemini**

**PL 244991 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hybrydy dendrymerów poliamidoaminowych i należących do czwartorzędowych związków amoniowych (QACs), surfaktantów gemini, będących kationowo bliźniaczymi związkami powierzchniowo czynnymi.

W układzie hybrydowym zostaną wykorzystane zdolności dendrymerów do immobilizowania surfaktantów gemini, kationowych związków powierzchniowo czynnych nowej generacji, o zróżnicowanych właściwościach hydrofilowo-hydrofobowych. Dzięki temu układ hybrydowy charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi oraz biostatycznymi i może być stosowany do modyfikacji materiałów polimerowych.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że kompozycję zawierającą związek z monomerem dostarczającym monomer AB2 na bazie akrylanu metylu (MA) i dietylenotriaminy (DETA) miesza się razem w alkoholu alifatycznym, przy czym rozpuszczoną dietylenotriaminę (DETA) dodaje się do reaktora chemicznego, podczas gdy akrylan metylu (MA) dodaje się kroplami do pierwszego roztworu pod ciśnieniem azotu, po czym do uzyskanej mieszanki monomeru dodaje się mieszając rozpuszczony w alkoholu alifatycznym surfaktant gemini.

Korzystnym jest gdy surfaktant gemini zawiera co najmniej jeden składnik wybrany spośród heksametyleno-1,6-bis (bromku N,N-dimetylo-N-dodecyloamoniowego), 3-oksapentyleno-1,5-bis (N,N-bromku dimetylo-N-dodecyloamoniowego), bromku 3-azapentyleno-1,5-bis (N,N-dimetylo-N-dodecyloamoniowego).

Dalej korzystnym jest gdy stężenie surfaktantów gemini wynosi od 0,2 do 10 procent.

Ponadto korzystnym jest gdy rozpuszczalniki są wybrane z grupy: metanol i/lub butanol i/lub etanol i/lub izopropanol.

Korzystnym jest także gdy akrylan metylu (MA) zastępuje się składnikiem wybranym z następującej grupy: akrylany alkilu, akrylany aryłu, metakrylany alkilu, metakrylany aryłu, bezwodnik bursztynowy, bezwodnik glutarowy, 3-propiolakton, cykliczne bezwodniki alkilowe, cykliczne bezwodniki aryłowe, cykliczne bezwodniki reaktywne z aminami wybrane z: grupy składającej się z beta-sulfonów i siarczanu etylenu, itakoniany dialkilu, kwasy itakonowe.

Dalej korzystnym jest gdy ułamek molowy dietylenotriaminy (DETA) jest o 0,1 większy niż ułamek molowy akrylanu metylu (MA).

Również korzystnym jest gdy dietylenotriaminę (DETA) zastępuje się etanoloaminą (ETA) lub też etylenodiaminą (EDA).

Przy tym korzystnym jest gdy czas mieszania wynosi od 4 do 48 godzin.

Co więcej korzystnym jest gdy akrylan metylu (MA) dodaje się mieszając do dietylenotriaminy (DETA), przy czym utrzymuje się temperaturę na poziomie około 0 do 4°C przez czas co najmniej 5 minut, w zależności od ilości użytego surowca, po czym, po ustaniu zjawisk egzotermicznych, uzyskaną kompozycję pozostawia się aż do uzyskania temperatury pokojowej.

Dalej korzystnym jest gdy temperatura procesu wzrasta od 100 do 150°C przy ciśnieniu 900 mbarów.

Korzystnym jest także gdy temperatura procesu jest obniżona poprzez obniżenie ciśnienia do 15 mbarów.

Ponadto korzystnym jest gdy czas mieszania wynosi od 4 do 6 godzin.

Surfaktanty gemini należą do grupy związków powierzchniowo czynnych, mających fundamentalne znaczenie w chemii gospodarczej, przemyśle wydobywczym, farmaceutycznym i innych. Ogromne zużycie surfaktantów, przekraczające w skali globalnej kilkanaście milionów ton rocznie, stwarza poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Dlatego też, nieustannie prowadzone są intensywne badania zmierzające do otrzymania nowych, efektywniejszych związków powierzchniowo czynnych, które pozwoliłyby na znaczne zmniejszenie ilości dotychczas stosowanych surfaktantów, a ich działanie byłoby zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju.

Surfaktanty gemini charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami fizykochemicznymi niż odpowiadające im surfaktanty z pojedynczym łańcuchem. Związki te, z uwagi na ich specyficzną strukturę wynikającą z połączenia za pomocą łącznika dwóch monomerycznych kationowych surfaktantów, wykazują od dwóch do trzech rzędów wielkości lepsze właściwości powierzchniowo czynne, przeciwdrobnoustrojowe, dyspergujące i antykorozyjne. W roztworach, surfaktanty gemini mogą tworzyć nanokontenery z możliwością umieszczenia w nich substancji czynnych i późniejszego ich kontrolowanego uwalniania.

Układ dendrymerów poliamidoaminowych i surfaktantów gemini jest kompozycją złożoną z dwóch powyższych grup związków tworzącą unikatową hybrydę dendrymery/surfaktanty gemini o ściśle określonej równowadze hydrofilowo-hydrofobowej (HLB) determinującej oddziaływania z wodą i płynami niewodnymi jak również hamującą namnażanie się drobnoustrojów. Hybryda dendrymery/surfaktanty gemini jest rozpuszczalna w wodzie i rozpuszczalnikach niewodnych, co umożliwi nanoszenie powłoki na powierzchnie metodą natryskiwania lub powlekania.

Powyższa hybryda pozwala na funkcjonalizację materiałów w zakresie absorpcji cieczy, biostacyjności oraz hamowania korozji. Z przeprowadzonych wstępnych badań wynika, że materiały bawełniane modyfikowane hybrydą dedrymery/surfaktanty gemini są aseptyczne i posiadają zwiększoną zdolność absorpcji płynów.

Należy także podkreślić, że materiały dendrytyczne wykazują:

- właściwości przeciwbakteryjne,
- lepszą rozpuszczalność w porównaniu do zwykłych dendrymerów bez gemini.
- niższą CMC w porównaniu do zwykłego dendrymeru bez gemini.

### **Przykłady**

#### Zastosowane reagenty:

**Akrylan metylu (MA)**, o wzorze  $C_4H_6O_2$ , jest stosowany jako monomer do otrzymywania różnego rodzaju polimerów w przemyśle chemicznym, włókienniczym, skórzanym, papierniczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Stosowany jest do produkcji tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, gumy syntetycznej, klejów, farb i lakierów.

**Dietylenotriamina (DETA)** – rozpuszczalny w metanolu i wodzie reagent o wzorze  $(NH_2CH_2CH_2)_2NH$ , stosowany w syntezach chemicznych.

**Etanoloamina (ETA)** – rozpuszczalny w metanolu i wodzie reagent o wzorze  $C_2H_7NO$ , stosowany w syntezach chemicznych;

**Etylenodiamina (EDA)** – rozpuszczalna w metanolu i wodzie zasada aminowa o wzorze  $C_2H_8N_2$ , stosowana w syntezach chemicznych;

**Metanol** (alkohol alifatyczny)  $CH_3OH$  – reagent stosowany jako rozpuszczalnik;

**Butanol** (alkohol alifatyczny)  $C_4H_9OH$  – reagent stosowany jako rozpuszczalnik;

**Surfaktant gemini** – bliźniaczy (dimeryczny) środek powierzchniowo czynny [heksametyleno-1,6-bis-(bromek N,N-dimetylo-N-dodecyloamoni)].

Dendrymery są silnie rozgałęzionymi związkami chemicznymi, o trójwymiarowej strukturze, podobnej do korony drzewa. W centrum dendrymeru znajduje się rdzeń, od którego promieniście odchodzą ramiona, zwane dendronami. W terminalnych fragmentach dendronów znajdują się grupy funkcyjne, które mogą zostać modyfikowane, w celu zmiany właściwości chemicznych i fizycznych cząsteczki. W strukturze dendrymerów obecne są również wolne przestrzenie, kieszenie, z możliwością umieszczenia w nich różnych molekuł o specjalnym przeznaczeniu, np. substancji biologicznie czynnych lub lotnych inhibitorów korozji. Kieszenie są również przestrzenią absorbującą ciecz. Struktura dendrymerów ma istotny wpływ na ich fizyczne i chemiczne właściwości oraz ich potencjalne aplikacje.

#### Przykład 1

Do mieszaniny reagentów MA i DETA w alkoholu alifatycznym dodaje się w temp. 20°C 1–5% (wt.) surfaktantu gemini w roztworze butanolu, a następnie całość ogrzewa się do temp. 60°C. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość ogrzewa się dalsze 3 godz. w temp. 150°C.

#### Przykład 2

Mieszaninę reagentów zawierającą MA i DETA w alkoholu alifatycznym ogrzewa się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 3 godz., a następnie – po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem dodaje się 1–5% (wt.) surfaktantu gemini w roztworze butanolu i całość ogrzewa się do temp. 130°C przez 2 godz. Pozostałość butanolu usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem.

#### Przykład 3

Mieszaninę reagentów MA i DETA w alkoholu alifatycznym ogrzewa się do temp. 60°C. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość ogrzewa się dalsze 3 godz. w temp. 150°C. Do otrzymanego dendrymeru dodaje się 1–5% (wt.) surfaktantu gemini w roztworze butanolu i całość ogrzewa w temperaturze 150°C przez 1 godz. Pozostałość butanolu usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania hybrydy dendrymerów poliamidoaminowych i należących do czwartorzędowych związków amoniowych (QACs) surfaktantów gemini, będących kationowo bliźniaczymi związkami powierzchniowo czynnymi, **znamienny tym**, że kompozycję zawierającą związek z monomerem dostarczającym monomer AB2 na bazie akrylanu metylu (MA) i dietylenotriaminy (DETA) miesza się razem w alkoholu alifatycznym, przy czym rozpuszczoną dietylenotriaminę (DETA) dodaje się do reaktora chemicznego, podczas gdy akrylan metylu (MA) dodaje się kroplami do pierwszego roztworu pod ciśnieniem azotu, po czym do uzyskanej mieszanki monomeru dodaje się mieszając rozpuszczony w alkoholu alifatycznym surfaktant gemini.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surfaktant gemini zawiera co najmniej jeden składnik wybrany spośród heksametyleno-1,6-bis (bromku N,N-dimetylo-N-dodecyloamoniowego), 3-oksapentyleno-1,5-bis (N,N-bromku dimetylo-N-dodecyloamoniowego), bromku 3-azapentyleno-1,5-bis (N,N-dimetylo-N-dodecyloamoniowego).
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stężenie surfaktantów gemini wynosi od 0,2 do 10 procent.
4. Sposób według zastrzeżeń od 1 do 3, **znamienny tym**, że rozpuszczalniki są wybrane z grupy: metanol i/lub butanol i/lub etanol i/lub izopropanol.
5. Sposób według zastrzeżeń od 1 do 4, **znamienny tym**, że akrylan metylu (MA) zastępuje się składnikiem wybranym z następującej grupy:
  - (i) akrylany alkilu,
  - (ii) akrylany aryłu,
  - (iii) metakrylany alkilu,
  - (iv) metakrylany aryłu,
  - (v) bezwodnik bursztynowy,
  - (vi) bezwodnik glutarowy,
  - (vii) 3-propiolakton,
  - (viii) cykliczne bezwodniki alkilowe,
  - (ix) cykliczne bezwodniki aryłowe,
  - (x) cykliczne bezwodniki reaktywne z aminami wybrane z: grupy składającej się z beta-sulfonów i siarczanu etylenu,
  - (xi) itakoniany dialkilu,
  - (xii) kwasy itakonowe
6. Sposób według zastrzeżeń od 1 do 5, **znamienny tym**, że ułamek molowy dietylenotriaminy (DETA) jest o 0,1 większy niż ułamek molowy akrylanu metylu (MA).
7. Sposób według zastrzeżeń od 1 do 6, **znamienny tym**, że dietylenotriaminę (DETA) zastępuje się etanoloaminą (ETA) lub też etylenodiaminą (EDA).
8. Sposób według jednego z zastrzeżeń od 1 do 7, **znamienny tym**, że czas mieszania wynosi od 4 do 48 godzin.
9. Sposób według jednego z zastrzeżeń od 1 do 8, **znamienny tym**, że akrylan metylu (MA) dodaje się mieszając do dietylenotriaminy (DETA), przy czym utrzymuje się temperaturę na poziomie około 0 do 4°C przez czas co najmniej 5 minut, w zależności od ilości użytego surowca, po czym, po ustaniu zjawisk egzotermicznych, uzyskaną kompozycję pozostawia się aż do uzyskania temperatury pokojowej.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że temperatura procesu wzrasta od 100 do 150°C przy ciśnieniu 900 mbarów.
11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że temperatura procesu jest obniżona poprzez obniżenie ciśnienia do 15 mbarów.
12. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że czas mieszania wynosi od 4 do 6 godzin.