

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 444198 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **444198**(22) Data zgłoszenia: **2023.03.22**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.09.23 BUP 39/2024**

(51) MKP:

C07C 211/63 (2006.01)**C22B 7/00** (2006.01)**C22B 3/28** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**SIĘĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ -
INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
IMIENIA PROFESORA IGNACEGO
MOŚCICKIEGO, Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y):

**URSZULA DOMAŃSKA-ŻELAZNA, Warszawa, PL
ANNA WIŚNIEWSKA, Warszawa, PL
ZBIGNIEW DĄBROWSKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Jolanta Rosińska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Nowe amoniowe ciecze jonowe, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem wynalazku są nowe amoniowe ciecze jonowe w postaci propionianu didecyldimetyloamoniowego $[N_{10.10.1.1}][CH_3CH_2COO]$, diwodorofosforanu didecyldimetyloamoniowego, $[N_{10.10.1.1}][H_2PO_4]$ oraz wodorosiarczanu didecyldimetyloamoniowego, $[N_{10.10.1.H}][HSO_4]$, określone odpowiednio wzorem 1, wzorem 2 oraz wzorem 3, oraz sposób ich otrzymywania. Przedmiotem zgłoszenia jest również zastosowanie nowych amoniowych cieczy jonowych o wzorach 1, 2 i 3 do ekstrakcji jonów metali z elektrodopadów. Nowe amoniowe ciecze jonowe stosuje się jako środek powierzchniowo czynny, a propionian didecyldimetyloamoniowy stosuje się również jako środek bakteriostatyczny lub bakteriobójczy lub jako środek grzybobójczy.



wzór 1

propionian didecyldimetyloamoniowy $[N_{10.10.1.1}][CH_3CH_2COO]$ 

wzór 2

diwodorofosforan didecyldimetyloamoniowy $[N_{10.10.1.1}][H_2PO_4]$ 

wzór 3

wodorosiarczan didecyldimetyloamoniowy $[N_{10.10.1.H}][HSO_4]$

Nowe amoniowe ciecze jonowe, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie

Przedmiotem wynalazku są nowe amoniowe ciecze jonowe zawierające anion pochodzący od kwasu nieorganicznego lub kwasu organicznego, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie.

Ciecze jonowe (IL, *ang. ionic liquid*) stanowią grupę związków chemicznych zbudowanych z kationu oraz anionu, przy czym kation cieczy jonowej jest organiczny, zaś anion może być organiczny lub nieorganiczny. Rodzaj kationu decyduje o podziale cieczy jonowych na: amoniowe, pirydyniowe, piperydyniowe, morfoliniowe, imidazoliowe, fosfoniowe czy sulfoniowe. W projektowaniu związku o charakterze cieczy jonowej o założonych właściwościach fizykochemicznych decydujące znaczenie ma rodzaj anionu.

Ciecze jonowe są stabilne termicznie, charakteryzują się wysoką temperaturą wrzenia (często w tej temperaturze ulegają rozkładowi). W temperaturach umiarkowanych praktycznie nie parują. Rozpuszczają związki zarówno organiczne, jak i nieorganiczne. Są uważane za nowoczesne rozpuszczalniki przyjazne dla środowiska. Związki te są wielofunkcyjne i wykazują unikatowe właściwości. Przykładowo ekstrahują zarówno związki organiczne, jak i nieorganiczne z roztworów wodnych, związki siarki z olejów napędowych, kompleksy metali itd. Niektóre z nich wykazują działanie bakteriobójcze i/lub grzybobójcze.

Specyficzne właściwości cieczy jonowych sprawiają, że niektóre z nich mogą być stosowane m. in. w metodach recyklingu metali z odpadów w postaci zużytych ogniw fotowoltaicznych, baterii czy akumulatorów. Materiały te zawierają wiele cennych lub ważnych dla przemysłu pierwiastków, w tym np. Ag, Cd, Co, Cu, In, Li, Pb, Se, Te.

Przegląd metod ekstrakcji jonów metali za pomocą cieczy jonowych przedstawiono w wielu pracach [R. AliAkbari, Y. Marfavi, E. Kowsari, S. Ramakrishna, Recent Studies on Ionic Liquids in Metal Recovery from E-Waste and Secondary Sources by Liquid-Liquid Extraction and Electrodeposition: A Review, *Materials Circular Economy*, 2020, **2**, 10-18, M. Atanossova, Solvent Extraction of metallic species in ionic liquids: an overview of s-, p- and d-element, *J. Chem. Techn. Metallurgy*, 2021, **56**, 2021, 443-466; N. Schaeffer, H. Passos, I. Billard, N. Papaiconomou, J.A.P. Coutinho, Recovery of metals from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using unconventional solvents based on ionic liquids,

Environmental Science and Technology, Taylor & Francis, 2018, **48** (13-15), 859-922. doi:10.1080/10643389.2018.1477417; E. Hsu, K. Barmak, A.C. Westa, Ah-Hyung A. Park, Advancements in the treatment and processing of electronic waste with sustainability: a review of metal extraction and recovery technologies, *Green Chem*, 2019, **21**, 919-936].

Zastosowanie amoniowych cieczy jonowych do ekstrakcji jonów metali jest dość popularne ze względu na ich stosunkowo niską cenę i niejednokrotnie biokompatybilność. Przykładowo znana jest metoda ekstrakcji jonów miedzi ze sproszkowanego materiału otrzymanego z płyt drukowanych (PCB, *ang. printed circuit boards*). Wydajność ekstrakcji uzyskano na poziomie 20-33%, stosując amoniową ciecz jonową $[N_{1,1,8,H}][HSO_4]$, z anionem wodorosiarczanowym z dodatkiem H_2O_2 , w temperaturze $75^\circ C$ po jednej godzinie ekstrakcji [Sz. Wstawski, M. Emmons-Burzyńska, M. Rzelewska-Piekut, A. Skrzypczak, M. Regel-Rosocka, Studies on copper(II) leaching from e-waste with hydrogen sulfate ionic liquids: Effect of hydrogen peroxide, *Hydrometallurgy*, 2021, **205**, 105730].

Znany jest sposób ekstrakcji jonów miedzi z fazy stałej na poziomie 98% za pomocą następujących cieczy jonowych z anionem wodorosiarczanowym $[HSO_4^-]$: ($[BMIM][HSO_4]$; $[PS-MIM][HSO_4]$; $[CM-MIM][HSO_4]$; $[di-Ac-IM][HSO_4]$; $[C6(di-Ac-IM)][HSO_4]$) z dodatkiem H_2O_2 , po wstępnym wymywaniu za pomocą $[BMIM][BF_4]$, który został opisany w literaturze [D.-jun Zhang, L. Dong, Y.-tong Li, Y. Wu, Y.-xia Ma, B. Yang, Copper leaching from waste printed circuit boards using typical acidic ionic liquids recovery of e-wastes' surplus value, *Waste Management*, 2018, **78**, 191-197].

Anion wodorosiarczanowy $[HSO_4^-]$ stosowany jest w różnych cieczach jonowych, np. w wodorosiarczanie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym, $[BMIM][HSO_4]$, używanym do ekstrakcji jonów metali z katalizatorów oraz odpadów elektronicznych [K. Niknam, M. Damya, 1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate $[BMIM][HSO_4]$: An efficient reusable acidic ionic liquid for the synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthenes. *J. Chinese Chem. Soc.*, 2009, **56**, 659-665].

Ponadto, $[BMIM][HSO_4]$ stosowano również jako alternatywny rozpuszczalnik do H_2SO_4 w tiomoczniku do ekstrakcji jonów złota z dodatkami utleniającymi, takimi jak: Fe_2O_3 lub H_2O_2 i $KHSO_5$ [J. Whitehead, G. Lawrence, A. McCluskey, Green Leaching: Recyclable and Selective Leaching of Gold-bearing Ore in an Ionic Liquid, *Green Chem*. 2004, **6**, 313-315; J. Whitehead, J. Zhang, N. Pereira, A. McCluskey, G.A. Lawrence, Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores, *Hydrometallurgy*, 2007, **88**, 109-120].

Również znane jest stosowanie [BMIM][HSO₄] do ekstrakcji jonów Cu (wydajność ekstrakcji 82%) i Zn (99%) z odpadów miedzi z dodatkami utleniającymi typu H₂O₂ oraz KHSO₅ w temperaturze pokojowej, przy czym stosunek IL:Ag wynosił jak 1:1 objętościowo [A. Kilicarslan, M. Nezihi Saridede, S. Stopic, B. Friedrich, Use of ionic liquid in leaching process of brass wastes for copper and zinc recovery. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2014, **21**, 138–143; X. Fang, X. Tong, M. Zhong, W. Chen, Intensification of silver leaching process by [BMIM][HSO₄] from silver powder and silver sulfide with thiourea, *Chinese J. Rare Metals.*, 2014, **38**, 464–470].

Odzysk jonów takich metali jak Cu, Zn i Al z obwodów drukowanych (PCB, *ang. printed circuit board*) za pomocą kwaśnych cieczy jonowych typu Brønsteda, [BMIM][HSO₄] opisany został w literaturze [J. Huang, M. Chen, H. Chen, S. Chen, Q. Sun, Leaching behaviour of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid, *Waste Management*, 2014, **34**, 483–488]. Rózdrobiony i wysuszony materiał poddano ekstrakcji z wydzieleniem jonów Cu niemal ze 100%-ową wydajnością, stosując układ ciecz jonowa / H₂O₂ (roztwór 30%), przy stosunku faz stała:ciekła = 1:25, w temp. 70°C przez 2h.

Przedmiotem wynalazku są nowe amoniowe cieczy jonowe w postaci propionianu didecyldimetyloamoniowego, [N_{10,10,1,1}][CH₃CH₂COO], diwodorofosforanu didecyldimetyloamoniowego, [N_{10,10,1,1}][H₂PO₄] oraz wodorosiarczanu didecyldimetyloamoniowego, [N_{10,10,1,1}][HSO₄], określone odpowiednio wzorem 1, wzorem 2 oraz wzorem 3.

Cieczy jonowe według wynalazku stanowią sole amoniowe, w których kation amoniowy jest podstawiony: dwiema grupami decylowymi (C10), dwiema grupami metylowymi (C1) lub dwiema grupami decylowymi (C10), grupą metylową (C1) i protonem (H).

Sposób otrzymywania nowych amoniowych cieczy jonowych w postaci propionianu didecyldimetyloamoniowego, [N_{10,10,1,1}][CH₃CH₂COO], lub diwodorofosforanu didecyldimetyloamoniowego, [N_{10,10,1,1}][H₂PO₄], określonych odpowiednio wzorem 1 oraz wzorem 2, według wynalazku polega na tym, że chlorek didecyldimetyloamoniowy, [N_{10,10,1,1}][Cl] określony wzorem 4, poddaje się reakcji w środowisku wodnym odpowiednio z propionianem metalu albo z diwodorofosforanem metalu, w temperaturze nieprzekraczającej 100°C (temperatura wrzenia rozpuszczalnika), po czym produkt wydziela się z mieszaniny porealizacyjnej.

Korzystnie reakcję prowadzi się w środowisku wodnym z propionianem potasu lub propionianem sodu.

Korzystnie reakcję prowadzi się w środowisku wodnym z diwodorofosforanem potasu lub diwodorofosforanem sodu.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze 20-80°C.

Korzystnie produkt wydziela się przez odparowanie wody, rozpuszczenie bezwodnej pozostałości w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie metanolu lub acetonie, krystalizację i oddzielenie chlorku metalu, następnie odparowanie rozpuszczalnika.

Sposób otrzymywania nowej amoniowej cieczy jonowej w postaci wodorosiarczanu didecyloamoniowego, $[N_{10,10,1,H}][HSO_4]$ określonego wzorem 3, według wynalazku polega na tym, że *N*-metylodidecyloaminę poddaje się reakcji w środowisku wodnym z rozcieńczonym kwasem siarkowym, w temperaturze nieprzekraczającej 30°C, po czym produkt wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej.

Reakcja jest egzotermiczna i prowadzi się ją przy obniżonej temperaturze, przy użyciu rozcieńzonego kwasu siarkowego.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze 10-25°C.

Korzystnie stosuje się 22-23% kwas siarkowy.

Korzystnie produkt wydziela się przez odparowanie wody, ponieważ podczas syntezy nie powstają produkty uboczne.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się ciecze jonowe z bardzo wysoką (> 90%) wydajnością.

Ciecze jonowe według wynalazku mogą być stosowane do ekstrakcji jonów metali bezpośrednio z fazy stałej. Kationy amoniowe z długimi łańcuchami alifatycznymi mogą pełnić jednocześnie rolę środka powierzchniowo czynnego.

Wynalazkiem jest również zastosowanie nowych amoniowych cieczy jonowych o wzorach 1, 2 i 3, opisanych wyżej, do ekstrakcji jonów metali z elektroodpadów.

Korzystnie nowe amoniowe ciecze jonowe stosuje się do ekstrakcji jonów metali z obwodów drukowanych (PCB, *ang. printed circuit board*).

Korzystnie nowe amoniowe ciecze jonowe stosuje się do ekstrakcji jonów metali bezpośrednio z fazy stałej materiału odpadowego.

Korzystnie nowe amoniowe ciecze jonowe stosuje się jako środek powierzchniowo czynny.

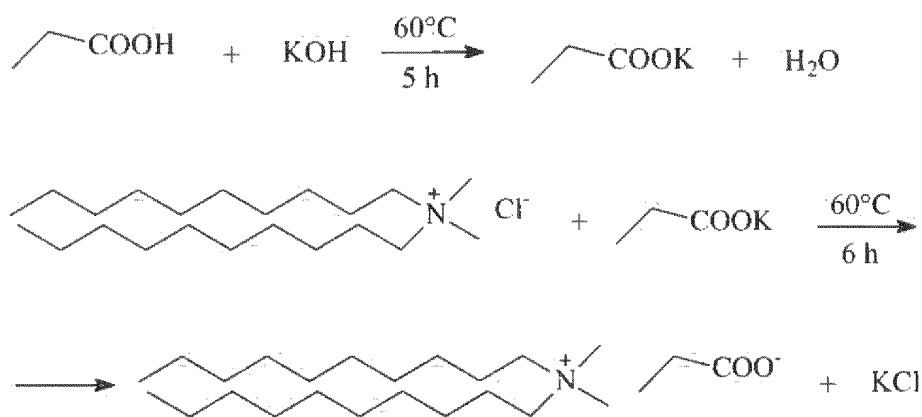
Korzystnie propionian didecyloamoniowy stosuje się jako środek bakteriostatyczny lub bakteriobójczy.

Korzystnie propionian didecyloamoniowy stosuje się jako środek grzybobójczy.

Przykład 1**Proponian didecyldimetyloamoniowy [N_{10,10,1,1}][CH₃CH₂COO]**

Synteza propionianu didecyldimetyloamoniowego, M = 399,79 g/mol.

W reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, termometr oraz mieszadło magnetyczne umieszczono 33,33 g (0,45 mola) kwasu propionowego i dodano 25,25g (0,45 mola) KOH rozpuszczonego w 75 cm³ wody. Mieszaninę wygrzewano w temperaturze $T = 60^{\circ}\text{C}$ w czasie 5 godz. Następnie dodano porcjami 325,94 g wodnego roztworu chlorku didecyldimetyloamoniowego (ARQUAD 2.10-50) o stężeniu 50% (162,97 g DDACl; 0,45 mol). Mieszaninę ogrzano do temperatury $T = 60 - 64^{\circ}\text{C}$ i utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 6 h. Następnie wodę oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość suszono w temperaturze $T = 60^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem 1,3 hPa. Następnie dodano 350 cm³ metanolu (lub acetonu), dokładnie wytrząsnięto i pozostawiono w temperaturze $T = -20^{\circ}\text{C}$ w ciągu 20 h. Wytrącony osad chlorku potasu odsączono, a przesącz zateżono, oddestylowując metanol pod zmniejszonym ciśnieniem. Ciecz jonową suszono w temperaturze $T = 60^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem 1,3 hPa w ciągu 10 h. Otrzymano proponian didecyldimetyloamoniowy (172,5 g; 0,430 mola). Wydajność reakcji 95,9%.



Schemat otrzymywania propionianu didecyldimetyloamoniowego.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz); δ: 0,77 (t, 6H, 2 × CH₃CH₂, $J = 7,0$ Hz); 0,98 (t, 3H, CH₃CH₂COO⁻, $J = 7,6$ Hz); 1,07-1,22 (m, 20H, 10 × CH₂); 1,22-1,31 (m, 8H, 4 × CH₂); 1,52-1,62 (m, 4H, 2 × CH₂CH₂[N⁺]); 2,10 (q, 2H, CH₃CH₂COO⁻, $J = 7,6$ Hz); 3,26 (s, 6H, 2 × CH₃[N⁺]); 3,32-3,35 (m, 4H, 2 × CH₂[N⁺]) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125,8 MHz); δ : 10,85 (CH_3); 13,84 ($2 \times \text{CH}_3$); 22,39 ($2 \times \text{CH}_2$); 22,48 ($2 \times \text{CH}_2$); 26,06 ($2 \times \text{CH}_2$); 28,94 ($2 \times \text{CH}_2$); 28,97 ($2 \times \text{CH}_2$); 29,11 ($2 \times \text{CH}_2$); 29,15 ($2 \times \text{CH}_2$); 30,93 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$); 31,57 ($2 \times \text{CH}_2$); 50,80 ($2 \times \text{CH}_3$); 63,21 ($2 \times \text{CH}_2$); 179,54 (COO^-) ppm.

Widma NMR wykonano na aparacie Bruker Avance 500 MHz w obecności tetrametylosilanu (TMS) jako wzorca wewnętrznego.

$[\text{N}_{10,10,1,1}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}]$, $M = 399,79$ g/mol, jest gęstą cieczą o barwie jasnożółtej. Związek ten ma gęstość $0,8868$ g/cm³ w temperaturze 25°C. Dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach takich jak: metanol, etanol, woda, aceton.

Jest to substancja ciekła, przezroczysta, która nie krystalizuje. Wykazuje jedynie przemianę szklistą. Proces „grzanie - chłodzenie – grzanie” wykazuje jedynie zeszklenie przy $T_{\text{midpoint}} = -71,01^\circ\text{C}$. Ciepło właściwe jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji w danej temperaturze (jest stałą materiałową). Z pomiaru DSC wynika, że ciepło właściwe przemiany szklistej w temperaturze $\frac{1}{2}$ przemiany wynosi $\Delta C_{\text{pmidpoint}} = 0,43$ J/Kg, czyli $\Delta C_{\text{pmidpoint}} = 171,5$ J/Kmol ($M = 398,79$ g/mol).

Badania DSC wykonano aparatem 1 STAR^c System (Mettler Toledo), zaopatrzonym w system chłodzenia ciekłym azotem i systemem operacyjnym „heat-flux mode”. Aparat był kalibrowany przy użyciu Indu o czystości 99.9999 mol% oraz przy użyciu dużej czystości etylobenzenu, *n*-oktanu, *n*-dekanu, *n*-oktadekanu, *n*-eikozanu, cykloheksanu, bifenylu i wody. Kalibracja odbywała się przy szybkości 5 K·min⁻¹ w temperaturze $T = (93$ do $163)^\circ\text{C}$.

$[\text{N}_{10,10,1,1}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}]$ wykazuje silne działanie bakterio- i drożdżobójcze w stosunku do badanych szczepów testowych. Wyniki badań działania propionianu didecyldimetyloamoniowego na bakterie i drożdże przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badań działania $[\text{N}_{10,10,1,1}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}]$ na bakterie (MIC, MBC) i drożdże (MIC, MFC).

Badany szczep	Badane stężenie [mg/l]														K	MIC MBC/MFC
	500	250	125	62	31	16	8	4	2	1	0,5	0,2	0,1			
Micrococcus luteus NCTC 7743	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	<0,1
Staphylococcus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	<0,1

aureus NCTC 4163	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	<0,1
Staphylococcus epidermidis ATCC 40134	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	<0,1
Enterococcus faecalis ATCC 49474	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	0,5
Moraxella catarrhalis ATCC 25238	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	<0,1
Escherichia coli ATCC 25922	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	<0,1
Serratia marcescens ATCC 8100	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	16
Proteus vulgaris NCTC 4635	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	4
Pseudomonas aeruginosa NCTC 6749	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	8
Bacillus subtilis ATCC 6633	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	16
Candida albicans ATCC 10231	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	31
Rhodotorula rubra (Zakład Bakteriologii Farmaceutycznej Akademia Medyczna Poznań)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	<0,1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	2

„+” wzrost szczepu

„-”- brak wzrostu szczepu

Związek $[N_{10,10,1,1}][CH_3CH_2COO]$ najsilniejsze działanie hamujące (MIC) i bójcze (MBC/MFC) wykazuje w stosunku do szczepów bakterii z gatunku *Micrococcus luteus* (MIC<0,1mg/l, MBC<0,1mg/l), *Staphylococcus aureus* (MIC<0,1, MBC<0,1), *Moraxella catarrhalis* (MIC<0,1mg/l, MBC<0,1mg/l), *Bacillus subtilis* (MIC<0,1mg/l, MBC<0,1 mg/l), *Staphylococcus epidermidis* (MIC<0,1mg/l, MBC=1mg/l), *Enterococcus faecalis* (MIC=0,5mg/l, MBC=1 mg/l) oraz drożdży *Rhodotorula rubra* (MIC <0,1 mg/l MFC=2mg/l) oraz *Candida albicans* (MIC=2mg/l, MFC=2mg/l). Wartości MIC dla pozostałych szczepów bakterii mieściły się w granicach 4-16 mg/l, a wartości MBC w granicach 8-31 mg/l.

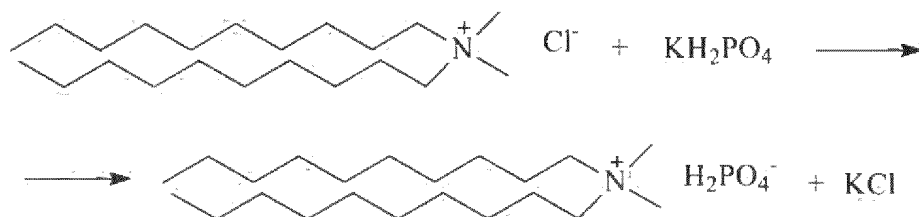
Podsumowując, $[N_{10,10,1,1}][CH_3CH_2COO]$ wykazuje silne działanie bakterio- i drożdżobójcze w stosunku do badanych szczepów testowych w stężeniach niższych niż 0,1 mg/l hamował wzrost (MIC) sześciu spośród testowanych szczepów bakterii (*M. luteus*, *S. aureus*, *M. catarrhalis*, *B. subtilis*, *S. epidermidis*, *E.coli*) oraz jednego szczepu drożdży (*R. rubra*). W stężeniu niższym niż 0,1 mg/l (MBC) wykazywał również działanie bójcze w stosunku do szczepów bakterii z gatunku: *M. luteus*, *S. aureus*, *M. catarrhalis*, *E. coli* i *B. subtilis*.

Przykład 2

Diwodorofosforan didecyldimetyloamoniowy, $[N_{10,10,1,1}][H_2PO_4]$

Synteza diwodorofosforanu didecyldimetyloamoniowego, $M = 423,7$ g/mol.

W kolbie reakcyjnej umieszczono 27,22 g (0,2 mol) diwodorofosforanu potasu, dodano 75 cm³ wody dejonizowanej i ogrzano do temperatury $T = 60^\circ C$. Następnie dodano 144,86 g 50% roztworu chlorku didecyldimetyloamoniowego w mieszaninie wody i 2-propanolu (72,43 g $[N_{10,10,1,1}][Cl]$, 0,2 mol). Zawartość kolby mieszano w czasie 8 h w $T = 70^\circ C$. Podczas mieszania nastąpiło zmętnienie i pojawiły się dwie fazy. Mieszaninę ochłodzono do temperatury $T = 30^\circ C$ i rozdzielono fazy. Fazę górną zawierającą ciecz jonową zatężono przez oddestylowanie wody pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość suszono w $60^\circ C$ (1,3 hPa, 10 h). Dodano do niej 80 cm³ metanolu (lub acetonu), wymieszano i oziębiono do temperatury $T = -20^\circ C$. Roztwór pozostawiono w tej temperaturze na 15 h. Kryształy KCl odsączono, a przesącz zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną ciecz jonową suszono pod ciśnieniem 1,3 hPa w czasie 10 h ($60^\circ C$). Otrzymano diwodorofosforan didecyldimetyloamoniowy (68,2 g, 0,161 mola). Wydajność 90,5%.



Schemat otrzymywania diwodorofosforanu didecyldimetyloamoniowego.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6), δ : 0,85 (t, 6H, $2 \times \text{CH}_3\text{CH}_2$; $J = 6,8$ Hz), 1,18-1,35 (m, 28H, $14 \times \text{CH}_2$); 1,56-1,69 (m, 4H; $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2[\text{N}^+]$); 3,03 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3[\text{N}^+]$), 3,25-3,31 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2[\text{N}^+]$); 3,75 (s, 2H, H_2PO_4^-) ppm. ^{13}C

NMR (75,5 MHz, DMSO- d_6); δ : 13,89 ($2 \times \text{CH}_3\text{CH}_2$), 21,67 ($2 \times \text{CH}_2$); 22,09 ($2 \times \text{CH}_2$); 25,77 ($2 \times \text{CH}_2$); 28,48 ($2 \times \text{CH}_2$); 28,68 ($2 \times \text{CH}_2$); 28,82 ($2 \times \text{CH}_2$); 28,91 ($2 \times \text{CH}_2$); 31,29 ($2 \times \text{CH}_2$), 44,88 ($2 \times \text{CH}_3[\text{N}^+]$); 62,61 ($2 \times \text{CH}_2[\text{N}^+]$) ppm. ^{31}P

NMR (121.5 MHz, DMSO- d_6), δ : 0.52 (H_2PO_4^-) ppm.

Widma NMR cieczy jonowej wykonano na aparacie Bruker Avance 300 MHz.

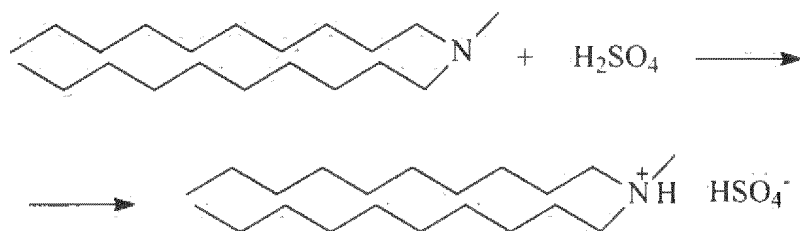
$[\text{N}_{10,10,1,1}][\text{H}_2\text{PO}_4]$, $M = 423,5$ g/mol, jest białym osadem. Rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i wodzie.

Przykład 3

Wodorosiarczan didecyloamoniowy $[\text{N}_{10,10,1,1}][\text{HSO}_4]$

Synteza wodorosiarczanu didecyloamoniowego, $M = 409,67$ g/mol.

W kolbie trój szyjnej o pojemności 500 cm^3 zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną, wkraplacz, mieszadło magnetyczne i chłodzonej w łaźni z wodą i lodem umieszczono 98,4 g 95% *N*-metylodidecyloaminy (0,3 mola). Do aminy wkraplano 30,65 g kwasu siarkowego (0,3 mola, 96%) rozpuszczonego w 250 cm^3 wody w temperaturze $T = 20\text{-}25^\circ\text{C}$. Podczas wkraplania wypadał biały osad produktu. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze otoczenia 18 godzin. Następnie oddestylowano wodę pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość suszono w temperaturze $T = 60^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem 1,3 hPa w ciągu 10 godzin. Otrzymano wodorosiarczan didecyloamoniowy (122,3 g, 0,298 mola) - produkt w postaci białego osadu. Wydajność reakcji 99,0%.



Schemat otrzymywania wodorosiarczamu didecyloamoniowego.

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz), δ : 0,84 (t, 6H; 2 \times CH₃CH₂; J = 7,5 Hz); 1,17-1,32 (m, 28H; 14 \times CH₂); 1,56-1,64 (m, 4H; 2 \times CH₂CH₂[NH⁺]); 2,70 (s, 3H, CH₃[NH⁺]); 2,97-3,00 (m, 4H, 2 \times CH₂[N⁺]); 9,21 (s, 2H, NH⁺ i HSO₄⁻) p pm. ¹³C

NMR (DMSO-d₆, 125,8 MHz); δ : 13,90 (2 \times CH₃); 22,10 (2 \times CH₂); 23,25 (2 \times CH₂); 25,99 (2 \times CH₂); 28,55 (2 \times CH₂); 28,69 (2 \times CH₂); 28,86 (2 \times CH₂); 28,93 (2 \times CH₂); 31,30 (2 \times CH₂); 39,33 (CH₃[NH⁺]); 54,89 (2 \times CH₂[NH⁺]) ppm.


NMR wykonano na aparacie Bruker Avance 500 MHz w obecności tetrametylosilanu (TMS) jako wzorca wewnętrznego.

[N_{10,10,1,1}][HSO₄], M= 409,67 g/mol, jest białym osadem. Rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i wodzie.

Wykaz odczynników stosowanych do syntezy cieczy jonowych przedstawia Tabela 2.

Tabela 2. Właściwości stosowanych odczynników: struktura, nazwa, skrót nazwy, producent, numer CAS, masa molowa (M) i czystość badanej próbki (w procentach wagowych).

Struktura	Nazwa, skrót, producent, numer CAS	M/ (g · mol ⁻¹)	Czystość w % wag.
	Propionian didecyldimetyloamoniowy, [N _{10,10,1,1}][CH ₃ CH ₂ COO], synteza	399,79	>95
	Diwodorofosforan didecyldimetyloamoniowy [N _{10,10,1,1}][H ₂ PO ₄], synteza	423,70	98
	Wodorosiarczan didecyloamoniowy, [N _{10,10,1,1}][HSO ₄], synteza	409,67	>95

$(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2$	N-metylodidecyloamina, Sigma-Aldrich, CAS:7396-58-9	311,59	95
KH_2PO_4	Diwodorofosforan potasu, POCh, CAS: 7778-77-0	136,09	99,5
H_2SO_4	Kwas siarkowy, Riedel-de-Haën, CAS: 7664-93-9	98,08	96
	Chlorek didecyldimetyloamoniowy, DDACl, $[\text{N}_{10,10,1,1}][\text{Cl}]$, Alpinus Sp. z o.o., ARQUAD 2.10-50, CAS 7173-51-5	362,16	50% roztwór wodny

Przykłady zastosowania otrzymanych cieczy jonowych do ekstrakcji jonów metali z elektroodpadów przedstawiono poniżej.

Przykłady

Ekstrakcję jonów metali z elektroodpadów w postaci odpadowych płyt drukowanych (PCB) prowadzono, stosując materiał odpadowy uprzednio rozdrobniony i wyprażony w wysokiej temperaturze (750°C w czasie 7 h). Ekstrakcję prowadzono w środowisku wodnym bezpośrednio z fazy stałej za pomocą cieczy jonowych, wybranych spośród propionianu didecyldimetyloamoniowego ($[\text{N}_{10,10,1,1}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}]$), diwodorofosforanu didecyldimetyloamoniowego ($[\text{N}_{10,10,1,1}][\text{H}_2\text{PO}_4]$), oraz wodorosiarczynu didecyldimetyloamoniowego ($[\text{N}_{10,10,1,1}][\text{HSO}_4]$), z zastosowaniem dodatku z grupy związków powierzchniowo czynnych, chlorku didecyldimetyloamoniowego DDACl (roztwór wodny 50%) oraz wybranych utleniaczy: nadtlenek wodoru H_2O_2 (roztwór wodny 30%), lub kwas trichloroizocyjanurowy (KTCIC) lub wodoronadsiarzan potasu (PHM, *ang. potassium hydrogen monopersulfate*, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) lub glicyna. Proces ekstrakcji prowadzono w temperaturze od 45°C (stosując KTCIC w acetonie) do 60°C, przy pH od 1,5 do 7, w czasie 2h, stosując jednokrotną lub dwukrotną ekstrakcję. Badania ograniczono do

następujących jonów metali: Ag(I), Cu(II), Al(III), Fe(II) i Zn(II), z pominięciem Pb(II) oraz Ni(II) ze względu na małą ich zawartość.

Wybrane przykłady przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Ekstrakcja jonów metali z fazy stałej po wyprażeniu w temperaturze $T=750^{\circ}\text{C}$ (7 h) z użyciem cieczy jonowych.

Mieszanka: PCB/ciecz jonowa/DDACI/ H_2O_2 (KTCIC, glicyna)/ H_2O	Jon	Zaw. metalu [mg] przed ekstr.	Zaw. metal [mg] po ekstr. (faza wodna)	Wyd. ekstr. E/%wag.	Wsp. Dystr. D	pH fazy wodnej
[N _{10,10,1,1}][CH ₃ CH ₂ COO] + H_2O_2 (dwukrotna ekstrakcja)	Ag(I)	1,082	1,168	108	1	6
	Cu(II)	502,50	69,45	13,8	0	
	Al(III)	183,00	54,34	29,7	0	
	Fe(II)	178,50	24,324	13,6	0	
	Zn(II)	40,50	29,106	71,9	0	
[N _{10,10,1,1}][CH ₃ CH ₂ COO] + KTCIC (8g) (dwukrotna ekstrakcja)	Ag(I)	1,082	1,08	100	1	2
	Cu(II)	502,50	251,6	50,1	0,5	
	Al(III)	183,00	96,0	52,5	0,5	
	Fe(II)	178,50	19,5	10,9	0,1	
	Zn(II)	40,50	13,0	32,1	0,3	
[N _{10,10,1,1}][CH ₃ CH ₂ COO] + glicyna (12 g) (jednokrotna ekstrakcja)	Ag(I)	1,082	1,16	107	1	6,5
	Cu(II)	502,50	25,25	5,1	0	
	Al(III)	183,00	54,80	29,9	0,3	
	Fe(II)	178,50	7,32	4,1	0	
	Zn(II)	40,50	13,24	32,7	0,3	
[N _{10,10,1,1}][H ₂ PO ₄] + KTCIC (4g) (jednokrotna ekstrakcja)	+	1,082	1,14	105	1	1,5
	Cu(II)	502,50	199,76	39,7	0,4	
	Al(III)	183,00	98,8	54,0	0,5	
	Fe(II)	178,50	23,08	12,9	0,1	

	Zn(II)	40,50	8,28	20,4	0,2	
[N _{10.10.1.1}][HSO ₄] + KTCIC (8g) (dwukrotna ekstrakcja)	Ag(I)	1,082	0,4173	38,6	0,4	1,5
	Cu(II)	502,50	118,81	23,6	0,2	
	Al(III)	183,00	151,81	83,0	0,8	
	Fe(II)	178,50	72,75	40,8	0,4	
	Zn(II)	40,50	8,28	20,5	0,2	

Wydajność większa od 100% wynika z błędów metody FAAS (spektrometr absorpcji atomowej z techniką płomieniową) $\pm 10\%$ oraz nieregularności materiału PCB.

Ciecz jonowa [N_{10.10.1.1}][CH₃CH₂COO] z dodatkiem H₂O₂ pozwoliła osiągnąć wydajność ekstrakcji jonów srebra z fazy stałej PCB na poziomie 100 %wag. i ekstrakcję jonów cynku (po dwustopniowej ekstrakcji) na poziomie 72 %wag., a z dodatkiem 12 g glicyny ekstrakcję jonów srebra na poziomie 100% wag (po jednokrotnej ekstrakcji). Ciecz jonowa [N_{10.10.1.1}][H₂PO₄] z dodatkiem 8 g kwasu trichloroizocyjanurowego, KTCIC (dwukrotna ekstrakcja) wykazuje wydajność ekstrakcji srebra na poziomie 100 %, miedzi pow. 50 %wag, i glinu pow. 52 %wag. Ciecz jonowa [N_{10.10.1.1}][HSO₄] z dodatkiem 8 g KTCIC (dwukrotna ekstrakcja) wykazuje wydajność ekstrakcji jonów glinu na poziomie 83 %wag., żelaza pow. 40 %wag, srebra pow. 38 %wag i miedzi pow. 23 %wag.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe amoniowe ciecze jonowe w postaci propionianu didecyldimetyloamoniowego, $[N_{10,10,1,1}][CH_3CH_2COO]$, diwodorofosforanu didecyldimetyloamoniowego, $[N_{10,10,1,1}][H_2PO_4]$, oraz wodorosiarczanu didecyloamoniowego, $[N_{10,10,1,H}][HSO_4]$, określone odpowiednio wzorem 1, wzorem 2 oraz wzorem 3.
2. Sposób otrzymywania nowych amoniowych cieczy jonowych w postaci propionianu didecyldimetyloamoniowego, $[N_{10,10,1,1}][CH_3CH_2COO]$, lub diwodorofosforanu didecyldimetyloamoniowego, $[N_{10,10,1,1}][H_2PO_4]$, określonych odpowiednio wzorem 1 oraz wzorem 2, **znamienny tym**, że chlorek didecyldimetyloamoniowy, $[N_{10,10,1,1}][Cl]$ określony wzorem 4, poddaje się reakcji w środowisku wodnym odpowiednio z propionianem metalu albo z diwodorofosforanem metalu, w temperaturze nieprzekraczającej 100°C, po czym produkt wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku wodnym z propionianem potasu lub propionianem sodu.
4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku wodnym z diwodorofosforanem potasu lub diwodorofosforanem sodu.
5. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 20-80°C.
6. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że produkt wydziela się przez odparowanie wody, rozpuszczenie bezwodnej pozostałości w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie metanolu lub acetonie, krystalizację i oddzielenie chlorku metalu, następnie odparowanie rozpuszczalnika.
7. Sposób otrzymywania nowej amoniowej cieczy jonowej w postaci wodorosiarczanu didecyloamoniowego, $[N_{10,10,1,H}][HSO_4]$ określonego wzorem 3, **znamienny tym**, że *N*-metylodidecyloaminę poddaje się reakcji w środowisku wodnym z rozcieńczonym kwasem siarkowym, w temperaturze nieprzekraczającej 30°C, po czym produkt wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej.
8. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 10-25°C.

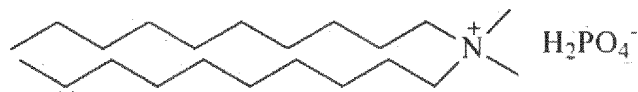
9. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że stosuje się 22-23% kwas siarkowy.
10. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że produkt wydziela się przez odparowanie wody.
11. Zastosowanie nowych amoniowych cieczy jonowych o wzorach 1, 2 i 3, określonych w zastrz. 1, do ekstrakcji jonów metali z elektroodpadów.
12. Zastosowanie nowych amoniowych cieczy jonowych o wzorach 1, 2 i 3 do ekstrakcji jonów metali z obwodów drukowanych (PCB).
13. Zastosowanie nowych amoniowych cieczy jonowych o wzorach 1, 2 i 3 do ekstrakcji jonów metali bezpośrednio z fazy stałej materiału odpadowego.
14. Zastosowanie nowych amoniowych cieczy jonowych o wzorach 1, 2 i 3 jako środków powierzchniowo czynnych.
15. Zastosowanie propionianu didecyldimetyloamoniowego o wzorze 1 jako środka bakteriostatycznego lub bakteriobójczego.
16. Zastosowanie propionianu didecyldimetyloamoniowego o wzorze 1 jako środka grzybobójczego.

Rysunek



wzór 1

propionian didecyldimetyloamoniowy $[N_{10,10,1,1}][CH_3CH_2COO]$



wzór 2

diwodorofosforan didecyldimetyloamoniowy $[N_{10,10,1,1}][H_2PO_4]$



wzór 3

wodorosiarczan didecyloamoniowy $[N_{10,10,1,H}][HSO_4]$



wzór 4

chlerek didecyldimetyloamoniowy


SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.444198

Klasyfikacja zgłoszenia: C07C 211/63, C22B 7/00, C22B 3/28

Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C07C211 C22B7 C22B3

Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC WPI bazy UPRP STNext PubChem Patentscope

Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	Łukomska A. et al., „Recovery of Metals from ElectronicWaste-Printed Circuit Boards by Ionic Liquids, DESs and Organophosphorous-Based Acid Extraction”, Molecules 2022, 27(15), 4984; https://doi.org/10.3390/molecules27154984 ; Published: 5 August 2022,	1-14
A	WO2022204265 A1 (WYONICS LLC [US]) 29-09-2022	1-14

 Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie

A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,
 E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,
 L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,
 O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,
 P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,
 T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,
 X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,
 Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,
 & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.

Sprawozdanie wykonał/-a:

 Justyna Kowalczyk
 Ekspert

Data:

20.12.2023

Podpis:

 /podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
 Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 22.03.2023r. Ze względu na brak jednolitości poszukiwania ograniczono do zastrzeżeń 1-14.