

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 242679 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435466**

(22) Data zgłoszenia: **2020.09.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.03.28 BUP 13/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.04.03 WUP 14/2023**

(51) MKP:

C07C 211/63 (2006.01)

C07C 209/12 (2006.01)

C07C 309/02 (2006.01)

C07C 51/41 (2006.01)

C11D 1/62 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL

KATARZYNA MATERNA, Czapury, PL

DAMIAN KRYSTIAN KACZMAREK, Izabelin, PL

MARTA WOJCIESZAK, Nowy Tomyśl, PL

(54) Tytuł:

Nowe ciecze jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym oraz anionem 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianowym, sposób otrzymywania i zastosowanie jako środki odtłuszczające powierzchnie robocze

PL 242679 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe ciecze jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym oraz anionem 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianowym, sposób otrzymywania i zastosowanie jako środki odtłuszczające powierzchnie robocze.

Współcześni naukowcy w obliczu rozwijającej się nauki zobowiązani są do intensywnej pracy nad opracowywaniem nowych struktur. Poszukuje się związków, które spełniają założenia zielonej chemii, w tym m.in. stanowią bezpieczną alternatywę dla konwencjonalnych rozpuszczalników, jak również umożliwiają efektywne wykorzystanie energii. Takie wymagania spełniają ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs). Są to związki zbudowane z organicznego kationu oraz nieorganicznego lub organicznego anionu, charakteryzujące się niską prężnością par, niepalnością, a także temperaturą topnienia nieprzekraczającą 100°C. Dodatkowo ciecze jonowe zaliczane są do związków projektowalnych, dzięki czemu w łatwy sposób można sterować właściwościami fizykochemicznymi otrzymanych ILs.

Ciecze jonowe stanowią szeroką grupę związków, do których zalicza się aktywne powierzchniowo ciecze jonowe (ang. *surface active ionic liquids*, SAILs). Pod względem strukturalnym tak jak każdy surfaktant zawierają ugrupowanie hydrofilowe i hydrofobowe. Podstawowymi właściwościami aktywnych powierzchniowo cieczy jonowych są umiejętności tworzenia w środowisku wodnym miceli, a także zdolność zmniejszania napięcia powierzchniowego występującego między substancją ciekłą a daną warstwą zewnętrzną oraz właściwości zwilżające czy pianotwórcze. Znajomość rodzaju tworzących się w roztworze aglomeratów pozwala na korzystne wykorzystanie aktywnych powierzchniowo cieczy jonowych jako np. składniki aktywne lub środki pomocnicze stosowane w preparatach usuwających nieczystości z powierzchni roboczych. Z tego względu pomimo znanych związków z kationem dodecylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym opisanych w zgłoszeniu P.434.993 opracowuje się nowe, wydajniejsze metody otrzymywania cieczy jonowych.

Wybór jonów jest związany z ich właściwościami fizykochemicznymi oraz wpływem na środowisko oraz człowieka. Kation alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowy jest pochodną betainy będącą związkiem występującym naturalnie. Z dostępnych danych literaturowych chlorki alkilobetainy są stosowane między innymi w środkach myjących, co sprawia, że są to związki bezpieczne dla ludzi i środowiska. Natomiast wybór anionu był podyktowany dobrymi właściwościami powierzchniowymi, co umożliwia zwiększenie skuteczności w środkach odtłuszczających powierzchnie robocze.

Przykładami tego typu związków są:

- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian decylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowy,
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian oktylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowy,
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian heksylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowy,
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian butylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowy,
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian (karboksymetylo)trimetyloamoniowy.

Istotą wynalazku są nowe ciecze jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym oraz anionem 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianowym, o wzorze 1, gdzie R oznacza podstawnik od metylowego do decylowego.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że chlorek lub bromek alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowy rozpuszcza się w metanolu lub etanolu i poddaje się reakcji wymiany z 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianem sodu w stosunku molowym halogenu do soli sodowej 1:1, w temperaturze od 20 do 35°C, korzystnie 25°C, następnie odsącza się nieorganiczny produkt uboczny, po czym produkt rozpuszcza się w acetonie, dalej wytrącony osad odsącza się, a od produktu odparowuje się rozpuszczalnik i suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70°C.

Zastosowanie nowych cieczy jonowych z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym jako środki odtłuszczające powierzchnie robocze.

Korzystnym jest, gdy ciecze jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym stosuje się w postaci roztworu wodnego o stężeniu co najmniej 0,05% albo w postaci roztworu wodno-etylowego o stężeniu co najmniej 0,05%.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- syntezowano cieczce jonowe zawierające kation alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowy,
- opracowane metody syntezy przebiegają z wysoką wydajnością powyżej 89%,
- otrzymane sole w temperaturze otoczenia są cieczkami o wysokiej lepkości, co pozwala zaliczyć je do cieczy jonowych,
- syntezowane cieczce jonowe posiadają niemierzalną nad swą powierzchnią prężność par,
- otrzymane cieczce jonowe wykazują stabilność termiczną w szerokim zakresie temperatur,
- otrzymane nowe związki wykazują aktywność powierzchniową,
- syntezowane związki mają zastosowanie jako środki odtłuszczające powierzchnie robocze.

Sposób otrzymywania cieczy jonowych z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

Sposób otrzymywania 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu (karboksymetylo)trimetyloamoniowego

0,01 mol chlorku (karboksymetylo)trimetyloamoniowego rozpuszczono w 50 cm³ metanol i 0,01 mol 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Tak przygotowany roztwór poddano mieszaniu przez 15 minut w temperaturze 20°C. Z mieszaniny reakcyjnej odparowano metanol. Otrzymany produkt oczyszczono, poprzez wytrącenie soli nieorganicznej w acetonie. Wytrąconą sól odsączono, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 70°C. Otrzymano produkt z wydajnością 90%.

Wykonane widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego pozwoliły na potwierdzenie struktury produktu:

¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 0.90 (m, 12H); 1.31 (m, 16H); 1.57 (m, 2H); 3.20 (m, 2H); 3.35 (s, 9H); 4.08 (m, 5H); 4.30 (s, 2H).

¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 11.4 (2C), 14.5 (2C), 24.8 (2C), 24.9 (2C), 30.9 (2C), 31.4 (2C), 34.8, 40.2 (2C), 52.4 (3C), 63.4 (2C), 68.8 (2C), 167.4, 170.0, 172.5.

Analiza elementarna CHN dla C₂₅H₄₉NO₉S (Mmol = 539,31 g/mol): wartości obliczone (%): C = 55,63; H = 9,15; N = 2,60; wartości zmierzone (%): C = 55,26; H = 9,52; N = 2,21.

Przykład II

Sposób otrzymywania 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu butylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowego

W kolbie rozpuszczono 0,01 mol chlorku butylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowego w 30 cm³ etanolu. Do naczynia reakcyjnego dodano stechiometryczną ilość 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Reakcję wymiany anionu chlorkowego prowadzono w temperaturze 25°C. Nierozpuszczalny w etanolu chlorek sodu, odsączono, a następnie odparowano etanol na wyparce próżniowej. Otrzymany produkt rozpuszczono w acetonie w celu wytrącenia pozostałości soli nieorganicznej. Wytrącony osad odsączono, a z przesączu odparowano aceton. Produkt reakcji suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wyniosła 91%.

Struktura związku została potwierdzona w wyniku analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 0.99 (m, 15H); 1.27 (m, 18H); 1.57 (m, 4H); 3.18 (m, 2H); 3.30 (s, 6H); 3.59 (m, 2H); 4.05 (m, 5H); 4.31 (s, 2H).

¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 11.5 (2C), 14.6 (4C), 20.9, 24.2, 24.8 (2C), 24.9 (2C), 30.9 (2C), 31.5, 34.9, 40.2 (2C), 52.3 (2C), 63.4 (2C), 68.3, 68.8 (2C), 167.3, 169.9, 172.6.

Analiza elementarna CHN dla C₂₈H₅₅NO₉S (Mmol = 551,36 g/mol): wartości obliczone (%): C = 57,80; H = 9,53; N = 2,41; wartości zmierzone (%): C = 57,42; H = 9,14; N = 2,03.

Przykład III

Sposób otrzymywania 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu heksylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowego

W kolbie rozpuszczono 0,01 mol bromku heksylo(karboksymetylo)-dimetyloamoniowego w 30 cm³ metanolu. Do naczynia reakcyjnego dodano stechiometryczną ilość 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Reakcję wymiany anionu chlorkowego prowadzono w temperaturze 35°C. Nierozpuszczalny w metanolu chlorek sodu odsączono, a następnie odparowano etanol na

wyparce próżniowej. Otrzymany produkt rozpuszczono w acetonie w celu wytrącenia pozostałości soli nieorganicznej. Wytrącony osad odsączono, a z przesączu odparowano aceton. Produkt reakcji suszono w suszarce pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wyniosła 90%.

Struktura związku została potwierdzona w wyniku analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 0.99 (m, 15H); 1.27 (m, 22H); 1.57 (m, 4H); 3.18 (m, 2H); 3.30 (s, 6H); 3.59 (m, 2H); 4.05 (m, 5H); 4.31 (s, 2H).

^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 11.5 (2C), 14.6 (4C), 20.9, 22.3, 24.8 (2C), 24.9 (2C), 30.9 (2C), 31.5, 34.9, 40.2 (2C), 52.3 (2C), 63.4 (2C), 68.3, 68.8 (2C), 167.3, 169.9, 172.6.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{30}\text{H}_{59}\text{NO}_9\text{S}$ (Mmol = 609,39 g/mol): wartości obliczone (%): C = 59,80; H = 9,75; N = 2,30; wartości zmierzone (%): C = 59,45; H = 9,35; N = 2,61.

Przykład IV

Sposób otrzymywania 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu oktylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowego

W kolbie rozpuszczono 0,01 mol chlorku oktylo(karboksymetylo)-dimetyloamoniowego w 30 cm^3 etanolu. Do naczynia reakcyjnego dodano stechiometryczną ilość 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Reakcję wymiany anionu chlorkowego prowadzono w temperaturze 30°C. Nierozpuszczalny w etanolu chlorek sodu odsączono, a następnie odparowano etanol na wyparce próżniowej. Otrzymany produkt rozpuszczono w acetonie w celu wytrącenia pozostałości soli nieorganicznej. Wytrącony osad odsączono, a z przesączu odparowano aceton. Produkt reakcji suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wyniosła 92%.

Struktura związku została potwierdzona w wyniku analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 0.99 (m, 15H); 1.27 (m, 26H); 1.58 (m, 4H); 3.19 (m, 2H); 3.30 (s, 6H); 3.60 (m, 2H); 4.05 (m, 5H); 4.30 (s, 2H).

^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 11.5 (2C), 14.6 (4C), 20.9, 24.8 (2C), 24.9 (2C), 25.7 (2C), 28.6 (2C), 30.9 (2C), 31.5, 34.9, 40.1 (2C), 52.3 (2C), 63.2 (2C), 68.3, 68.7 (2C), 167.3, 169.8, 172.5.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{32}\text{H}_{63}\text{NO}_9\text{S}$ (Mmol = 637,42 g/mol): wartości obliczone (%): C = 60,25; H = 9,95; N = 2,20; wartości zmierzone (%): C = 60,42; H = 9,64; N = 1,99.

Przykład V

Sposób otrzymywania 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu decylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowego

W kolbie rozpuszczono 0,01 mol bromku decylo(karboksymetylo)-dimetyloamoniowego w 30 cm^3 metanolu. Do naczynia reakcyjnego dodano stechiometryczną ilość 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Reakcję wymiany anionu chlorkowego prowadzono w temperaturze 35°C. Nierozpuszczalny w metanolu chlorek sodu odsączono, a następnie odparowano etanol na wyparce próżniowej. Otrzymany produkt rozpuszczono w acetonie w celu wytrącenia pozostałości soli nieorganicznej. Wytrącony osad odsączono, a z przesączu odparowano aceton. Produkt reakcji suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wyniosła 94%.

Struktura związku została potwierdzona w wyniku analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 0.99 (m, 15H); 1.27 (m, 30H); 1.57 (m, 4H); 3.18 (m, 2H); 3.30 (s, 6H); 3.59 (m, 2H); 4.05 (m, 5H); 4.31 (s, 2H).

^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 11.5 (2C), 14.6 (4C), 20.9, 24.8 (2C), 24.9 (2C), 25.7, 28.6 (2C), 29.3 (4C), 30.9 (2C), 31.5, 34.9, 40.1 (2C), 52.3 (2C), 63.2 (2C), 68.3, 68.7 (2C), 167.3, 169.8, 172.5.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{34}\text{H}_{67}\text{NO}_9\text{S}$ (Mmol = 665,45 g/mol): wartości obliczone (%): C = 61,32; H = 10,14; N = 2,10; wartości zmierzone (%): C = 61,01; H = 10,33; N = 2,40.

Przykład zastosowania

W celu zastosowania zsyntezowanych cieczy jonowych w postaci związków powierzchniowo czynnych należy przygotować roztwory wodne lub wodno-etylowe o stężeniu w przedziale od 0,8 do 2,15 mmol/ dm^3 zgodnie z tabelą 1. Po czym wykonanymi roztworami umyto przygotowane wcześniej powierzchnie, na których znajdował się tłuszcz i określono ich skuteczność w tym zakresie. Ponadto zmierzono wartość napięcia powierzchniowego z wykorzystaniem metody wiszącej kropli, co stanowiło

podstawę do określenia parametrów: krytyczne stężenie micelowania (CMC) oraz napięcie powierzchniowe w CMC. Natomiast przy zastosowaniu metody siedzącej kropli wyznaczono wartości kąta zwilżania na granicy trzech faz, tj. ciecz – ciało stałe – gaz. Parametr ten pozwala na określenie zakresu hydrofobowości bądź hydrofilowości danej powierzchni. Metoda siedzącej kropli bazuje na równaniu Young-Laplace'a i właściwym dopasowaniu obrazu kropli, odpowiednio do jej kształtu i krawędzi. Materiałem zwilżanym była parafina.

Wniosek:

Wyznaczone parametry umożliwiły na określenie stężeń, w których zsyntezowane ciecze jonowe działają najskuteczniej jako środki odtłuszczające powierzchnie robocze.

W tabeli 1 przedstawiono wartości napięcia powierzchniowego przy CMC, kąta zwilżania, a także wartości krytycznego stężenia micelowania dla badanych związków.

Tabela 1. Zestawienie aktywności powierzchniowej dla zsyntezowanych cieczy jonowych w postaci roztworów wodnych.

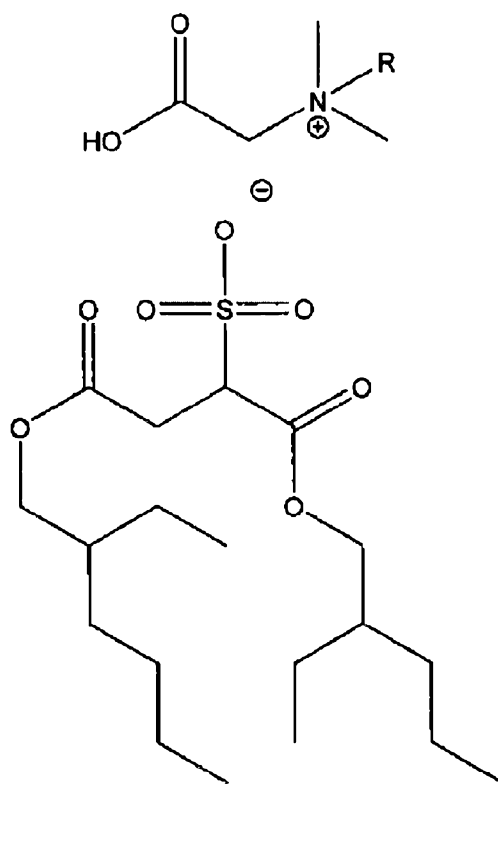
Nr	Ciecz jonowa	Napięcie powierzchniowe w CMC [mN/m]	CMC [mmol/dm ³]	Kąt zwilżania [°]
1	1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian butylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowy	26,5	0,87	47,8
2	1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian (karboksymetylo)trimetyloamoniowy	25,9	0,80	35,7
3	1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu decylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowy	26,1	0,37	38,4

Badane ciecze jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym zaliczane są do grupy związków o właściwościach międzyfazowych ze względu na skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego. Najlepszymi właściwościami międzyfazowymi wyróżnia się 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian (karboksymetylo)trimetyloamoniowym. W odniesieniu do pozostałych analizowanych cieczy jonowych, związek ten obniża napięcie powierzchniowe przy użyciu najmniejszej ilości surfaktantu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe ciecze jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym oraz anionem 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianowym, o wzorze 1, gdzie R oznacza podstawnik od metylowego do decylowego.
2. Sposób otrzymywania nowych adiuwantów w postaci cieczy jonowych z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym, określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że chlorek lub bromek alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym rozpuszcza się w metanolu lub etanolu i poddaje się reakcji wymiany z 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianem sodu w stosunku molowym chlorku do soli sodowej 1:1, w temperaturze od 20 do 35°C, korzystnie 25°C, następnie odsąca się nieorganiczny produkt uboczny, po czym produkt rozpuszcza się w acetonie, dalej wytrącony osad odsąca się, a od produktu odparowuje się rozpuszczalnik i suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70°C.
3. Zastosowanie nowych cieczy jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym, określone zastrzeżeniem 1, jako środki odtłuszczające powierzchnie robocze.
4. Zastosowanie według zastrzeżenia 3, **znamiennie tym**, że nowe ciecze jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym stosuje się w postaci roztworu wodnego o stężeniu co najmniej 0,05%.
5. Zastosowanie według zastrzeżenia 3, **znamiennie tym**, że nowe ciecze jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym stosuje się w postaci roztworu wodno-etylowego o stężeniu co najmniej 0,05%.

Rysunek



Wzór 1