



(21) Numer zgłoszenia: **426193**

(22) Data zgłoszenia: **03.07.2018**

(51) Int.Cl.

C08F 8/12 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

C08F 220/10 (2006.01)

C08F 20/04 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania kompostowalnych materiałów hydrożelowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.01.2020 BUP 02/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.12.2020 WUP 20/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY
W KATOWICACH, Katowice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ MILEWSKI, Gliwice, PL
ANNA MIELAŃCZYK, Zawiercie, PL
ŁUKASZ MIELAŃCZYK, Syrynia, PL
MAŁGORZATA BUREK, Gogolin, PL
DOROTA BABILAS, Żory, PL
OLESYA KLYMENKO, Zabrze, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Duda

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompostowalnych materiałów hydrożelowych w wyniku jednoczesnej reakcji hydrolizy i transestryfikacji poli((met)akrylanu metylu). Otrzymane materiały mogą znaleźć zastosowanie jako: nośniki mikroelementów w rolnictwie, degradowalne superabsorbenty polimerowe, jak również matryce do kontrolowanego uwalniania leków w produktach kosmetycznych i farmaceutycznych. Ponadto, materiały te mogą być otrzymywane z odpadowych tworzyw (met)akrylowych.

Z doniesień literaturowych znane są monomery i czynniki sieciujące, które zawierają w swojej strukturze zdolne do degradacji fragmenty, m.in. ugrupowania: acetalowe, estrowe, węglanowe, czy eterów winylowych [*Chem Soc Rev* 2015; 44:1948–73]. Wszystkie z w/w grup są pH degradowane, a ich szybki rozwój jest wprost proporcjonalny do opracowywania nowych degradowalnych materiałów hydrożelowych do kontrolowanego uwalniania leków, czy hydrożelowych materiałów opatrunkowych. Powszechnie wiadomo, że materiały hydrożelowe najczęściej są otrzymywane w wyniku polimeryzacji rodnikowej monomerów akrylowych, metakrylowych, winylowych, olefinowych lub alilowych. Ich polimeryzacja możliwa jest w stosunkowo łagodnych warunkach reakcji inicjowanej termicznie, fotochemicznie, sonochemicznie czy poprzez reakcje redox. Ważną grupę pośród hydrożeli stanowią materiały chłonne, w których powszechnie znane jest wykorzystanie usieciowanych pochodnych (met)akrylowych w formie soli amonowych, sodowych lub potasowych jako superabsorbenty polimerowe, SAP. Materiały te są otrzymywane w wyniku bezpośredniej reakcji polimeryzacji monomerów wraz z czynnikiem sieciującym. Stosowane są głównie w materiałach higienicznych, szczególnie w pieluszkach jednorazowych, a ich zawartość szacowana jest od 10% do nawet 50% masy wkładu chłonnego. Materiały te nie ulegają degradacji, tym samym konieczne są nowe rozwiązania syntezowe, które przyczynią się do zachowania dobrej pojemności sorpcyjnej, jednocześnie pozwalając na otrzymanie materiałów bardziej przyjaznych środowisku.

Znane są również inne metody syntezy materiałów hydrożelowych, opartych o poliestry otrzymane w wyniku reakcji polikondensacji hydroksykwasów, czy kwasów poli- lub dikarboksylowych z alkoholami poli-, lub dihydroksylowymi [*Saudi Pharmaceutical J.*, 2016 24, 554–559]. W celu otrzymania materiałów hydrożelowych możliwa jest również reakcja alkaicznej hydrolizy i transestryfikacji poli((met)akrylanu metylu) [P.412896, 2015; *J Appl Polym Sci* 1990; 39:1153–61; *Materials* 2017; 10, 755], w której wykorzystuje się diole jako czynniki sieciujące. Znane są również metody sieciowania skrobi czy alkoholu poliwinylowego aldehydem glutarowym [*Saudi Pharmaceutical J.*, 2016 24, 554–559]. Znane jest również rozwiązanie PL 412896 A1 „Sposób zasadowej hydrolizy poli((met)akrylanu metylu)”, w którym jako czynniki sieciujące stosuje się liniowe strukturalnie, niskolotne alkohole mono- lub polihydroksylowe.

Mimo znaczącego rozwoju syntez monomerów i metod ich polimeryzacji, w celu otrzymywania degradowanych materiałów hydrożelowych, nadal główną wadą jest skomplikowana metoda syntezy przekładająca się na niekorzystną cenę.

Celem wynalazku jest otrzymywanie kompostowalnych materiałów hydrożelowych, zawierających jako czynniki sieciujące mono- lub di- pochodne eterów glikolu etylenowego lub propylenowego z poli- lub oligoolem, korzystnie z 3-(2-hydroksyetoksy)-1,2-propandiolem.

Sposób otrzymywania kompostowalnych materiałów hydrożelowych w wyniku jednoczesnej reakcji alkalicznej hydrolizy i transestryfikacji poli((met)akrylanu metylu) z użyciem czynnika sieciującego charakteryzuje się tym, że do naczynia reakcyjnego wprowadza się poli((met)akrylan metylu) w ilości 10% do 60% masowych, dodaje się eterolowy rozpuszczalnik w temperaturze 95°C, następnie 1% do 75% masowych dimetylosulfotlenku, po czym wprowadza się od 0,1% do 20% masowych wodorotlenku potasu lub sodu względem poli((met)akrylanu metylu) i 0,1 do 5 ekwiwalenta molowego czynnika sieciującego w odniesieniu do dostępnych w reakcji grup estrowych poli((met)akrylanu metylu), po czym w temperaturze co najmniej 100°C, korzystnie 130°C, podgrzewa się wszystkie składniki aż do przereagowania układu reakcyjnego, przy czym jako czynniki sieciujące stosuje się mono- lub dipodstawione pochodne eterolowe glikolu propylenowego lub etylenowego z di- i polihydroksylowymi alkoholami lub z oligo- i polieterolami. Jako eterolowe rozpuszczalniki stosuje się pochodne eterów glikoli etylenowych di- lub mono- podstawionych w postaci dieteru glikolu dietylenowego, dieteru glikolu dimetylenowego, dieteru glikolu *t*-butylowego, korzystnie eteru dietylenowego glikolu dietylenowego (diglimu dietylenowego). Jako czynniki sieciujące stosuje się korzystnie 3-(2-hydroksyetoksy)-1,2-propandiol, 2-(2-hydro-

ksyetoksy)-1,3-propandiol, bis(1,2-dihydroksypropanoksy) eter glikolu etylenowego lub bis(1,2-dihydroksypropanoksy) eter glikolu propylenowego.

Stosowany w procesie poli- lub oligool musi zawierać co najmniej dwie pierwszorzędowe grupy hydroksylowe, bez sferycznej zawady przestrzennej względem nich.

W zależności od zastosowanego polieterolu otrzymuje się stabilny jednorodny roztwór, zawieszinę wodorotlenku potasu lub sodu, albo ich pastę.

Zaletą sposobu, według wynalazku, jest możliwość stosowania stabilnych w warunkach syntezy pochodnych mono- lub di- podstawionych eterów glikolu etylenowego lub propylenowego z poli- lub oligoeterolem, w celu otrzymania kompostowalnych materiałów hydrożelowych. Dodatkową zaletą jest możliwość stosowania odpadowego poli((met)akrylanu metylu), który może zawierać znaczącą ilość dodatków polimerowych, jak: barwników, dodatków ceramicznych czy modyfikatorów udarnośći.

Sposób według wynalazku został przedstawiony w przykładzie realizacji:

Do kolby okrągłodennej wprowadza się 10 g poli((met)akrylanu metylu), o masie atomowej 117 200 Da, oraz 20 cm³ diglimu etylenowego. Naczynie reakcyjne umieszcza się w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym z funkcją grzania. Mieszaninę reakcyjną miesza się (100–150 rpm) jednocześnie powoli ogrzewając zawartość kolby do temperatury 95°C. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru, do kolby reakcyjnej wprowadza się 6,6 cm³ dimetylosulfotlenku utrzymując temperaturę 95°C i po jej ustaleniu wprowadza się 5 g 3-(2-hydroksyetoksy)propan-1,2-diolu z 3,6 g wodorotlenku potasu. Następnie podnosi się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 130°C i miesza się (300–400 rpm) przez około 3 minuty, kolejno wyłącza mieszanie i przetrzymuje w temperaturze 130°C przez godzinę w celu całkowitego przereagowania. Kolejno, pozostawia się do ochłodzenia w temperaturze otoczenia. Usieciowany materiał wyciąga się, rozdrabnia i umieszcza w aparacie do ekstrakcji ciągłej. Następnie materiał ten odmywa się alkoholem etylowym do zaniku barwy żółtej od frakcji nieusieciowanych, pozostałości wodorotlenku potasu, 3-(2-hydroksyetoksy)propan-1,2-diolu i rozpuszczalników. Oczyszczony produkt suszy się pod obniżonym ciśnieniem (100 mbar) w temperaturze 35–45°C do stałej masy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kompostowalnych materiałów hydrożelowych w wyniku jednoczesnej reakcji alkalicznej hydrolizy i transestryfikacji poli((met)akrylanu metylu) z użyciem czynnika sieciującego, **znamienny tym**, że do naczynia reakcyjnego wprowadza się poli((met)akrylan metylu) w ilości 10% do 60% masowych, dodaje się eterolowy rozpuszczalnik w temperaturze 95°C, następnie 1% do 75% masowych dimetylosulfotlenku, po czym wprowadza się od 0,1% do 20% masowych wodorotlenku potasu lub sodu względem poli((met)akrylanu metylu) i 0,1 do 5 ekwiwalenta molowego czynnika sieciującego w odniesieniu do dostępnych w reakcji grup estrowych poli((met)akrylanu metylu), po czym w temperaturze co najmniej 100°C, korzystnie 130°C, podgrzewa się wszystkie składniki aż do przereagowania układu reakcyjnego, przy czym jako czynniki sieciujące stosuje się mono- lub dipodstawione pochodne eterolowe glikolu propylenowego lub etylenowego z di- i polihydroksylowymi alkoholami lub z oligo- i polieterolami.
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako eterolowe rozpuszczalniki stosuje się pochodne eterów glikoli etylenowych di- lub mono- podstawionych w postaci dieteru glikolu dietylenowego, dieteru glikolu dimetylenowego, dieteru glikolu *t*-butylowego, korzystnie eteru dietylenowego glikolu dietylenowego, czyli diglimu dietylenowego.
3. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako czynniki sieciujące stosuje się 3-(2-hydroksyetoksy)-1,2-propandiol, 2-(2-hydroksyetoksy)-1,3-propandiol, bis(1,2-dihydroksypropanoksy) eter glikolu etylenowego lub bis(1,2-dihydroksypropanoksy) eter glikolu propylenowego.