

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **229095**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406045**

(22) Data zgłoszenia: **14.11.2013**

(51) Int.Cl.
A41D 13/00 (2006.01)
C07D 233/84 (2006.01)

(54) **Zastosowanie bromku 1-dodecylo-3-metyloimidazolu jako związku zmiennofazowego do zastosowania w odzieży chłodzącej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
13.10.2014 BUP 21/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.06.2018 WUP 06/18

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
- PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Warszawa, PL
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAGDALENA ZWOLIŃSKA, Strzelno, PL
ANNA BOGDAN, Józefosław, PL
WOJCIECH SAWIŃSKI, Wałbrzych, PL
JOANNA FEDER-KUBIS, Wrocław, PL
TOMASZ KOŹLECKI, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 229095 B1

Opis wynalazku

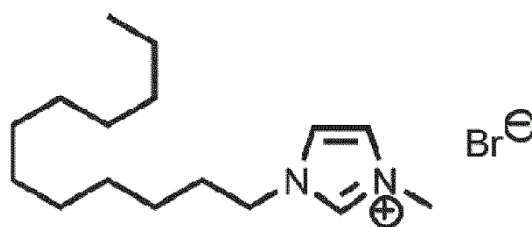
Przedmiotem wynalazku jest nowe zastosowanie bromku 1-dodecylo-3-metyloimidazolu [C12MIM]Br.

Związki zmiennofazowe (inaczej: materiały przemiany fazowej) absorbują, akumulują oraz uwalniają duże ilości energii w zakresie temperatur przemiany fazowej (temperatura topnienia i krzepnięcia). Podczas przemiany w stan ciekły (temperatura topnienia) PCM pochłaniają i akumulują duże ilości ciepła od najbliższego otoczenia. Przez cały czas, gdy ciepło jest pochłaniane, temperatura PCM jest stała. Związki te mogą zatem być używane np. do ochrony organizmu człowieka przed wytwarzaną nadmierną ilością ciepła. Bardzo ważnymi parametrami opisującymi PCM są: entalpia przemiany fazowej (entalpia topnienia i krzepnięcia, zwana inaczej ciepłem utajonym) oraz przewodność cieplna. W czasie procesu zmiany fazy, za możliwości akumulowania bądź oddawania ciepła odpowiada wartość entalpii przemiany fazowej ΔH (ciepło utajone; entalpia topnienia i krzepnięcia). Przewodność cieplna odpowiedzialna jest za efektywne pochłanianie lub uwalnianie ciepła nawet przy niewielkich różnicach temperatury. W 1983 r. A. Adhat sklasyfikował materiały magazynujące energię. Podzielił je, uwzględniając źródło ciepła, na 3 klasy główne z uwagi na: ciepło jawne, utajone oraz uzyskane z przemian chemicznych. Podklasy ciepła utajonego zależą od rodzaju przemian fazowych. Interesujące nas PCM przechodzą z fazy stałej do ciekłej (i odwrotnie). Związki te następnie podzielić można na organiczne i nieorganiczne. Do organicznych zaliczamy: parafiny (alkany) oraz kwasy tłuszczowe, do nieorganicznych – uwodnione sole. Obecnie do organicznych materiałów magazynujących energię zalicza się również ciecze jonowe. Parafiny (alkany) cechują się wysokim ciepłem utajonym ($\Delta H=250$ kJ/kg), są stabilne chemicznie, ich temperaturę topnienia można „kontrolować”, podczas syntezy związku PCM, poprzez regulację liczby atomów węgla w łańcuchu cząsteczki, oraz nie ulegają przechłodzeniu. Wadą parafin jest wysoka cena, niska odporność na tlenienie oraz niska przewodność cieplna. Kwasy tłuszczowe charakteryzują się niższym ciepłem utajonym ($\Delta H < 200$ kJ/kg) i wysokimi wartościami temperatury topnienia.

Ciecze jonowe są to substancje ciekłe składające się wyłącznie z jonów. Cechują się małą prężnością par, są niepalne, stabilne termicznie oraz przyjazne dla środowiska. Charakteryzuje je jednak niższa wartość ciepła utajonego ($\Delta H \sim 160$ kJ/kg).

Organiczne PCM mają bardzo wiele zalet, m.in. niski bądź zerowy efekt przechłodzenia podczas przemiany fazowej oraz nie powodują korozji metali. Charakteryzują się jednak niską przewodnością cieplną (0,15–0,30 W/mK), dużą rozszerzalnością objętościową podczas przemian fazowych i są, niestety łatwopalne. Uwodnione sole oraz woda cechują się wysokim ciepłem utajonym ($\Delta H_{H_2O} = 330$ kJ/kg), lecz nie są stabilne termicznie istnieje też duże prawdopodobieństwo, że ulegną rozdzieleniu faz, wynikiem czego może być nieefektywne działanie danego związku. Charakteryzują się również wyższą pojemnością cieplną w porównaniu z organicznymi PCM. Nieorganiczne PCM często ulegają przechłodzeniu oraz wywołują korozję. Znalazły zastosowanie głównie w urządzeniach służących do magazynowania energii słonecznej. Tak więc istnieje zapotrzebowanie na znalezienie związku zmiennofazowego pozbawionego powyższych wad.

Bromek 1-dodecylo-3-metyloimidazolu o wzorze 1



Wzór 1

stosowany jest w wielu dziedzinach chemii. Z publikacji „The ameliorating effect of Acadian marine plant extract against ionic liquids-induced oxidative stress and DNA damage in marine macroalga *Ulva lactuca*” Kumar, Manoj; Reddy, C. R. K; Jha, Bhavanath, Journal of Applied Phycology, (2013) 25(2) 369–378, Database CAPLUS DOI:10.1007/s 10811-012-9871-8 znane jest zastosowanie tego związku jako rozpuszczalnika organicznego. Z publikacji „Interactions between ionic liquid surfactant

[C12nm]Br and DNA in dilute brine”, He, Yunfei; Shang, Yazhuo; Liu, Zhenhai; Shao, Shuang; Liu, Honglai Hu, Ying, Colloids and Surfaces, B: Bionterfaces (2013), 101, 398–404, Database: CAPLUS DOI:10.1016/j.colsurfb.2012..07.027 zastosowanie tego związku, jako ciekłego jonowego środka powierzchniowo-czynnego. Znane są również jego właściwości, jako inhibitora systemu antyutleniającego w algach, jako aktywatora enzymów w robakach ziemnych, jako czynnika sprzyjającego sorpcji barwników na włóknach nylonowych, jako środka antybakteryjnego i przeciw grzybiczego jak również, jako katalizatora reakcji chemicznych.

Związek ten otrzymuje się z 1-metyloimidazolu oraz bromku dodecyłu w znany sposób.

W celu wyznaczenia wartości temperatury topnienia i krzepnięcia oraz wartości entalpii przemiany fazowej wykonano analizę DSC (Differential Scanning Calorimetry – skaningowa kalorymetria różnicowa). Na podstawie analizy DSC wyznaczono właściwości fizykochemiczne zawarte w tabeli 1.

T a b e l a 1
Właściwości [C12MIM]Br

T _m [K]	T _c [K]	ΔH _f [kJ/kg]	C _p [J/kg*K]
318,65	286	82,17	1,587

Gdzie T_m oznacza temperaturę topnienia, T_c oznacza temperaturę krzepnięcia, ΔH_f oznacza entalpia przemiany fazowej a C_p oznacza ciepło właściwe cieczy.

Wykonano kamizelkę z materiału NB1043 (80%poliester, 20%bawełna). Wyposażona była od środka w tunele zakrywane materiałową nakładką. Kamizelka składa się z tyłu i dwóch analogicznych lustrzanych części przednich. W części przedniej znajdowało się 6 tuneli, natomiast część tylna została podzielona na 2 symetryczne części. W obu częściach tyłu kamizelki znajdowało się 2 x po 6 tuneli (łącznie 12 tuneli). Ciecz jonowa [C12MIM]Br została zamknięta w czterech silikonowych wężykach A, B, C i D. Szczegółowy opis w tabeli poniżej.

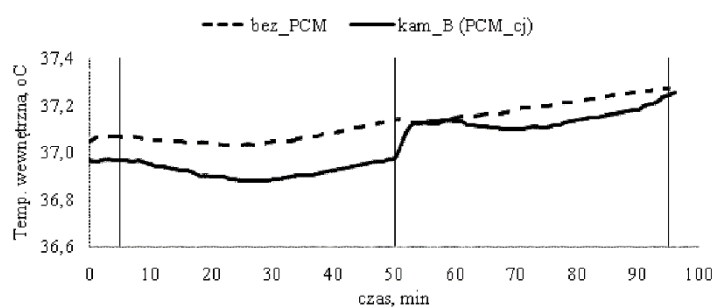
Wążek	Masa zamkniętej cieczy jonowej, g	Ciężar wężyka wraz z cieczą jonową, g
A	57,03	159
B	56,66	157
C	56,64	158
D	59,74	160

Wężyki A i D zostały umieszczone w części przedniej, natomiast wężyki B i C w części tylnej. Kamizelka chłodząca (kamizelka bez wypełnienia – 0,588 kg, kamizelka wypełniona wężykami z cieczą jonową – 1,22 kg) została przetestowana w badaniach z udziałem grupy ochotników. Badania prowadzone były w komorze klimatycznej. Podczas badań ochotnicy ubrani byli w bawełnianą bieliznę (podkoszulek, bokserki, skarpetki), odzież roboczą/ochronną (składającą się bluzy oraz spodni – wykonanych z materiału 94/5/1% Nomex III/Para-Aramid/Static-Control) oraz lekkie buty sportowe. Do tego w zależności od wariantu badania zakładana była kamizelka bez PCM (ciężar 0,588 kg) lub kamizelka z PCM (cieczą jonową) (ciężar 1,22 kg).

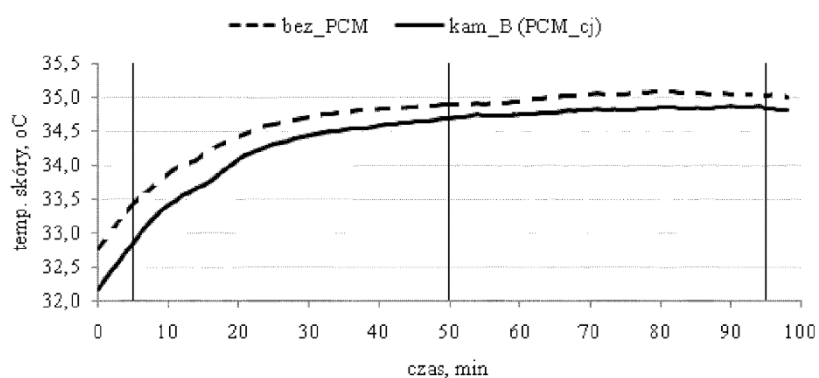
Wyniki badań

Wyniki badań uzyskanych podczas testowania kamizelki chłodzącej porównywano z wynikami dla wariantu badania z kamizelką bez wypełnienia PCM. Analizowano takie wartości jak: temperatura wewnętrzna mierzona w przewodzie pokarmowym, średnia ważona temperatura skóry czy lokalne wartości temperatury i wilgotności względnej mierzone na skórze czy podkoszulkę. Wyniki badań przedstawiono na poniższych wykresach.

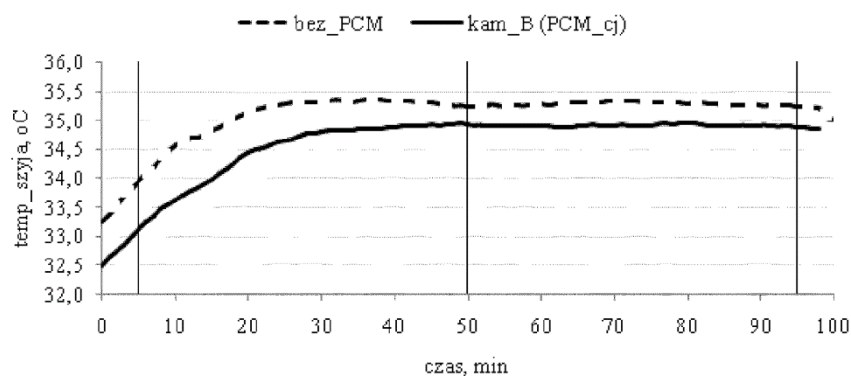
Temp. wewnętrzna



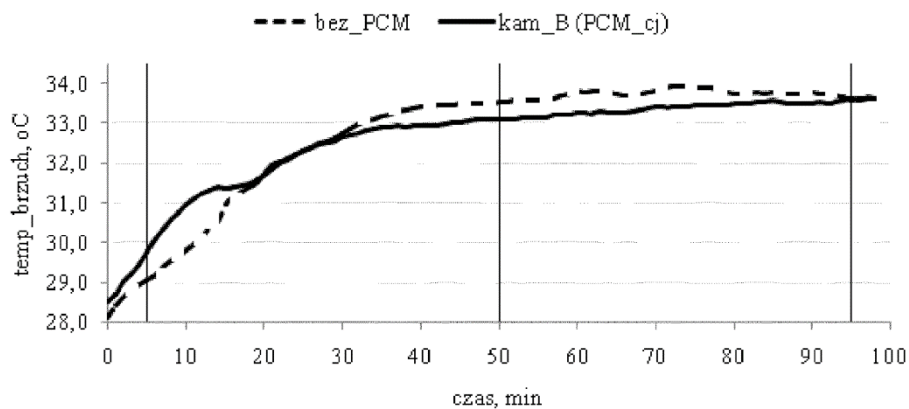
Średnia ważona temperatura skóry

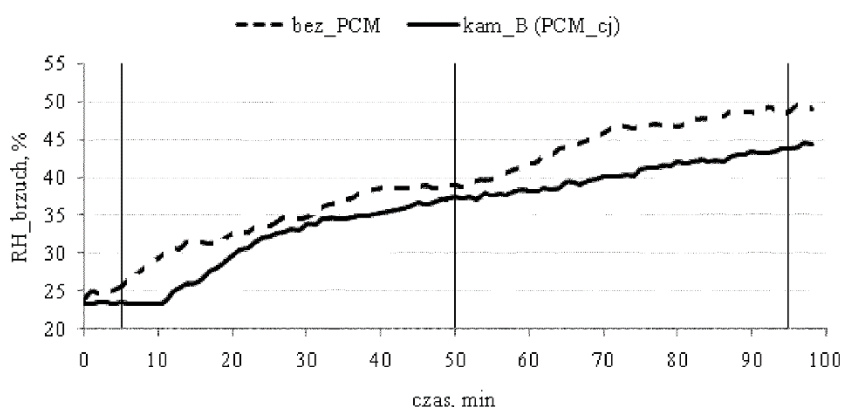


Lokalna wartość temperatury mierzona na skórze

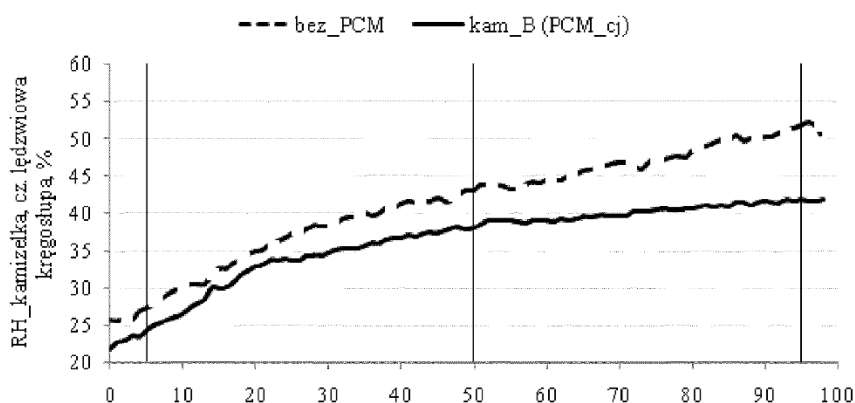


Lokalna wartość temperatury mierzona na podkoszulku





Lokalna wartość wilgotności względnej mierzonej w przestrzeni w kamizelce



Zastosowanie kamizelki wypełnionej bromkiem 1-dodecylo-3-metyloimidazolu [C12MIM]Br powodowało zmniejszenie wartości temperatury wewnętrznej mierzonej w przewodzie pokarmowym praktycznie przez cały czas trwania badania. Również w przypadku zastosowania kamizelki odnotowano spadek średniej ważonej temperatury skóry, lokalnej wartości temperatury skóry w okolicy szyi oraz prawej łopatki, jak również lokalnej wartości temperatury mierzonej na bieliźnie w okolicy brzucha ochotników. Również zastosowanie kamizelki powodowało spadek lokalnych wartości wilgotności względnych mierzonych np. na skórze ochotnika w okolicy. prawej łopatki. Wartości wilgotności względnej mierzonej w przestrzeni między bielizną a kamizelką również uległy zmniejszeniu w przypadku zastosowania kamizelki (np. w okolicy brzucha bądź części lędźwiowej kręgosłupa)

Zastrzeżenie patentowe

1. Zastosowanie bromku 1-dodecylo-3-metyloimidazolu jako związku zmiennofazowego do zastosowania w odzieży chłodzącej.

