

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238796**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425780**

(22) Data zgłoszenia: **30.05.2018**

(51) Int.Cl.

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 230/02 (2006.01)

C08F 2/02 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

(54)

Hydrożele fosforoorganiczne oraz sposób ich wytwarzania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.12.2018 BUP 25/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

04.10.2021 WUP 27/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

AGNIESZKA GŁOWIŃSKA, Legnica, PL

**ANNA JAKUBIAK-MARCINKOWSKA,
Wrocław, PL**

ANDRZEJ TROCHIMCZUK, Stary Śleszów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 238796 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są hydrożele fosforoorganiczne oraz sposób ich otrzymania znajdujące zastosowanie w rolnictwie. Hydrożele będące przedmiotem wynalazku zawierają mery fosforoorganiczne, zdolne do absorpcji bardzo dużych ilości wody z roztworów zawierających jony wielowartościowe i o dużej sile jonowej.

Rolnictwo zmagają się z wieloma problemami wynikającymi ze zmiany klimatu – nieregularne (niezwykle bardzo gwałtowne i intensywne) opady deszczu oraz okresy suszy przyczyniają się m.in. do wymywania z gleb nawozów i chemicznych środków ochrony roślin oraz do zmniejszenia wydajności upraw. Narastające zapotrzebowanie na nowe technologie w rolnictwie przyczynia się do wzmożonych badań dotyczących nowych rozwiązań, w tym również hydrożeli do retencjonowania wody.

Hydrożele polimerowe to grupa materiałów stosowana w wielu gałęziach przemysłu, przede wszystkim ze względu na ich zdolność do absorpcji wody w ilości znacznie przewyższającej ich własną masę. Zdolność ta uwarunkowana jest obecnością ugrupowań hydrofilowych/zdolnych do dysocjacji, np. grup karboksylowych (-COOH), hydroksylowych (-OH). W związku z obecnością grup jonoczynnych hydrożele mają zdolność do reagowania na zmieniające się warunki otoczenia (np. pH, siłę jonową, temperaturę).

Hydrożele stosowane są w rolnictwie w celu poprawy nawodnienia, struktury i napowietrzenia gleb. Wykorzystuje się je do osłaniania odkrytych systemów korzeniowych w trakcie transportu sadzonek, umieszczane są w glebie w celu zmniejszenia ryzyka pożaru, służyć mogą także jako źródło makro- i mikroelementów niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin. Stosowanie hydrożeli wiąże się ze zmniejszeniem częstotliwości nawadniania upraw, eliminacją tzw. stresu wodnego, poprawą jakości i wielkości plonów itp. Rola hydrożeli polimerowych w rolnictwie była niejednokrotnie opisywana w literaturze (m.in. 1. K. S. Kazanskii, S. A. Dubrovskii; *Chemistry and Physics of Agricultural Hydrogels; Polyelectrolytes Hydrogels Chromatographic Materials. Advances in Polymer Science*, 104, 1992, Springer, Berlin, Heidelberg; 2. W. E. Rudziński, A. M. Dave, U. H. Vaishnav, S. G. Kumbar, A. R. Kulkarni, T. M. Aminabhavi; *Hydrogels as controlled release devices in agriculture; Designed Monomers and Polymers*, 5, 2002, 39–65; 3. M. J. Zohuriaan-Mehr, H. Omidian, S. Doroudiani, K. Kabiri; *Advances in non-hygienic applications of super absorbent hydrogel materials; Journal of Materials Science* 45, 2010, 5711–5735; 4. J. El-Asmar; H. Jaafar; I. Bashour, M. T. Farran, I. P. Saoud; *Hydrogel Banding Improves Plant Growth Survival, and Water Use Efficiency in Two Calcareous Soils, Clean – Soil, Air, Water* 45, 2017, 1700251).

Istotną kwestią w przypadku hydrożeli jest ich degradacja – produkty degradacji z racji bezpośredniego wpływu m.in. na rośliny oraz organizmy wodne nie mogą wykazywać toksyczności czy kancerogenności. Powszechnie stosowane hydrożele, zawierające w swojej strukturze mery akryloamidowe (AAm) i/lub sieciowane N,N'-metylenobisakryloamidem (MBA) ulegają w glebie degradacji/depolimeryzacji, której produktem może być znany kancerogen – akryloamid.

Hydrożele fosforoorganiczne według wynalazku nie były dotąd opisane w literaturze.

Istotą wynalazku są hydrożele kwasu akrylowego składające się z 90,00–99,95% wag., korzystnie 95–99,2% wag. kwasu akrylowego pełniącego funkcję monomeru funkcyjnego oraz od 0,05 do 8,00% wag., korzystnie 1,0 do 4,0% wag. 2-metakryloilooksyetylofosforanu (MEP) lub 0,05 do 10,00% wag., korzystnie 0,8 do 5,0% wag. bis-[(2-metakryloilooksy)etylo]fosforanu (BMEP), gdzie MEP i BMEP pełnią rolę monomerów sieciujących i funkcyjnych.

Sposób wytwarzania hydrożeli fosforoorganicznych polega na tym, że kwas akrylowy pełniący funkcję monomeru funkcyjnego w ilości 90,00–99,95% wag. oraz 0,05 do 8,00% wag. 2-metakryloilooksyetylofosforanu (MEP) lub 0,05 do 10,00% wag. bis-[(2-metakryloilooksy)etylo]fosforan (BMEP) gdzie MEP i BMEP pełnią rolę monomerów sieciujących i funkcyjnych poddaje się reakcji polimeryzacji blokowej według mechanizmu wolnorodnikowego, w obecności inicjatora: dichlorowodoru 2,2'-azobis(2-metylopropionamidyniowego) (AAPH) oraz wody destylowanej przy zachowaniu stosunku wagowego woda:monomery 1:1, przy czym przez mieszaninę przepuszcza się gazowy azot przez czas 10 minut, a polimeryzację prowadzi się przez czas 4h, zwiększając w początkowym etapie temperaturę o 5°C co 15 minut, aż do osiągnięcia 65°C, po czym uzyskany hydrożel fosforoorganiczny przemywa się meta-nolem, a następnie wodą w celu odmycia nieprzereagowanych monomerów i inicjatora.

Korzystnie, gdy reakcji poddaje się kwas akrylowy w ilości 95,0–99,2% wag. oraz 1,0 do 4,0% wag. 2-metakryloilooksyetylofosforan (MEP) lub 0,8 do 5,0% wag. bis-[(2-metakryloilooksy)etylo]fosforan (BMEP).

Korzystnie, po zakończeniu reakcji polimeryzacji otrzymany hydrożel przeprowadza się w formę soli potasowej poprzez umieszczenie w nadmiarze 0,1M KOH na co najmniej 1 dobę, po czym przemywa się wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego.

Produkty degradacji hydrożeli fosforoorganicznych według wynalazku w glebie są nietoksyczne, a co więcej estry kwasu fosforowego ulegając degradacji stanowiąc mogą dla roślin dodatkowe źródło fosforu, co wiąże się z możliwością zmniejszenia wprowadzanych do gleb nawozów bogatych w ten pierwiastek.

Do syntezy hydrożeli zastosowano monomery fosforoorganiczne, które posiadają zanieczyszczenia w postaci wolnego kwasu fosforowego, a także czterofunkcyjny monomer sieciujący w przypadku MEP (opisane w pracy: L. Grondahl, S. Suzuki, E. Wenstrup-Byrne; Influence of a diene impurity on the molecular structure of phosphate-containing polymers with medical applications; Chemical Communications 2008, 3314–3316) oraz monomer dwufunkcyjny w przypadku BMEP, uzyskując w ten sposób produkt usieciowany zawierający MEP lub BMEP oraz kwas akrylowy, zdolny do retencjonowania znacznych ilości wody.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania oraz na rysunku, na którym na:

fig. 1 przedstawiono wykres 1 – zmiana pH w czasie dla hydrożelu AAc/MEP/BMEP(0,8%),

fig. 2 przedstawiono wykres 2 – zmiana chłonności AAc/MEP/BMEP(0,8%) w czasie.

P r z y k ł a d 1

Polimer AAc/MEP/BMEP(0,8%) syntetyzuje się metodą polimeryzacji blokowej wg mechanizmu wolnorodnikowego. W kolbie umieszcza się 99,2%(wag.) AAc, 0,8%(wag.) BMEP, 1,0% (wag.) (w stosunku do monomerów) dichlorowodorku 2,2'-azobis(2-metylopropionamidyniowego) (AAPH) oraz wodę destylowaną przy zachowaniu stosunku wagowego woda: monomery 1:1. Przez mieszaninę przepuszcza się gazowy azot przez czas 10 minut. Następnie kolbę umieszcza się w łaźni wodnej nagrzanej do $T=50^{\circ}\text{C}$ wyposażonej w mieszadło magnetyczne. Polimeryzację prowadzi się przez czas 4h, zwiększając w początkowym etapie temperaturę o 5°C co 15 minut, aż do osiągnięcia 65°C . Uzyskany polimer przemywa się w pierwszej kolejności metanolem, a następnie wodą w celu odmycia nieprzereagowanych monomerów i inicjatora. Maksymalna uzyskana chłonność wody hydrożelu AAc/MEP/BMEP(0,8%) w formie kwasowej wyniosła 231,1 [g H₂O/g polimeru].

P r z y k ł a d 2

Polimer AAc/MEP/BMEP(0,8%) przeprowadza się w formę soli potasowej poprzez umieszczenie hydrożelu w nadmiarze 0,1M KOH na co najmniej 1 dobę, po czym przemywa się wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego. Maksymalna uzyskana chłonność wody hydrożelu AAc/MEP/BMEP(0,8%) w formie soli potasowej wyniosła 2837,5 [g H₂O/g polimeru].

P r z y k ł a d 3

Polimer AAc/MEP/BMEP(5,0%) syntetyzuje się metodą polimeryzacji blokowej wg mechanizmu wolnorodnikowego. W kolbie umieszcza się 95,0%(wag.) AAc, 5,0%(wag.) BMEP, 1,0% (wag.) (w stosunku do monomerów) dichlorowodorku 2,2'-azobis(2-metylopropionamidyniowego) (AAPH) oraz wodę destylowaną przy zachowaniu stosunku wagowego woda:monomery 1:1. Przez mieszaninę przepuszcza się gazowy azot przez czas 10 minut. Następnie kolbę umieszcza się w łaźni wodnej nagrzanej do $T=50^{\circ}\text{C}$ wyposażonej w mieszadło magnetyczne. Polimeryzację prowadzi się przez czas 4h, zwiększając w początkowym etapie temperaturę o 5°C co 15 minut, aż do osiągnięcia 65°C . Uzyskany polimer przemywa się w pierwszej kolejności metanolem, a następnie wodą w celu odmycia nieprzereagowanych monomerów i inicjatora. Maksymalna uzyskana chłonność wody hydrożelu AAc/MEP/BMEP(5,0%) w formie kwasowej wyniosła 9,0 [g H₂O/g polimeru].

P r z y k ł a d 4

Polimer AAc/MEP/BMEP(5,0%) przeprowadza się w formę soli potasowej poprzez umieszczenie hydrożelu w nadmiarze 0,1M KOH na co najmniej 1 dobę, po czym przemywa się wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego. Maksymalna uzyskana chłonność wody hydrożelu AAc/MEP/BMEP(5,0%) w formie soli potasowej wyniosła 201,0 [g H₂O/g polimeru].

P r z y k ł a d 5

Polimer AAc/BMEP/MEP(1,0%) syntetyzuje się metodą polimeryzacji blokowej wg mechanizmu wolnorodnikowego. W kolbie umieszcza się 99,0% (wag) AAc, 1,0%(wag) MEP, 1,0%(wag) (w stosunku do monomerów) dichlorowodorku 2,2'-azobis(2-metylopropionamidyniowego) (AAPH) oraz wodę destylowaną przy zachowaniu stosunku wagowego woda:monomery 1:1. Przez mieszaninę przepuszcza się gazowy azot przez czas 10 minut. Następnie kolbę umieszcza się w łaźni wodnej nagrzanej do $T=50^{\circ}\text{C}$

wyposażonej w mieszadło magnetyczne. Polimeryzację prowadzi się przez czas 4h, zwiększając w początkowym etapie temperaturę o 5°C co 15 minut, aż do osiągnięcia 65°C. Uzyskany polimer przemywa się wpięrow metanolem, a następnie wodą w celu odmycia nieprzereagowanych monomerów i inicjatora. Maksymalna uzyskana chłonność wody hydrożelu AAc/BMEP/MEP(1,0%) w formie kwasowej wyniosła 121,6 [g H₂O/g polimeru].

Przykład 6

Polimer AAc/BMEP/MEP(1,0%) przeprowadza w formę soli potasowej poprzez umieszczenie hydrożelu w nadmiarze 0,1M KOH na co najmniej 1 dobę, po czym przemywa się wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego. Maksymalna uzyskana chłonność wody hydrożelu AAc/BMEP/MEP(1,0%) w formie soli potasowej wyniosła 2448,4 [g H₂O/g polimeru].

Przykład 7

Polimer AAc/BMEP/MEP(4,0%) syntezuje się metodą polimeryzacji blokowej wg mechanizmu wolnorodnikowego. W kolbie umieszcza się 96,0%(wag) AAc, 4,0%(wag) MEP, 1,0% (wag) (w stosunku do monomerów) dichlorowodoru 2,2'-azobis(2-metylopropionamidyniowego) (AAPH) oraz wodę destylowaną przy zachowaniu stosunku wagowego woda:monomery 1:1. Przez mieszaninę przepuszcza się gazowy azot przez czas 10 minut. Następnie kolbę umieszcza się w łaźni wodnej nagrzanej do T=50°C wyposażonej w mieszadło magnetyczne. Polimeryzację prowadzi się przez czas 4h, zwiększając w początkowym etapie temperaturę o 5°C co 15 minut, aż do osiągnięcia 65°C. Uzyskany polimer przemywa się wpięrow metanolem, a następnie wodą w celu odmycia nieprzereagowanych monomerów i inicjatora. Maksymalna uzyskana chłonność wody hydrożelu AAc/BMEP/MEP(4,0%) w formie kwasowej wyniosła 14,2 [g H₂O/g polimeru].

Przykład 8

Polimer AAc/BMEP/MEP(4,0%) przeprowadza się w formę soli potasowej poprzez umieszczenie hydrożelu w nadmiarze 0,1M KOH na co najmniej 1 dobę, po czym przemywa się wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego. Maksymalna uzyskana chłonność wody hydrożelu AAc/BMEP/MEP(4,0%) w formie soli potasowej wyniosła 281,3 [g H₂O/g polimeru].

Przykład 9

Otrzymane sposobem według wynalazku hydrożele polimerowe poddano badaniom na chłonność wody oraz kontroli pH roztworu nad hydrożelem w czasie.

Mery fosforoorganiczne ulegają hydrolizie w obecności wody (hydroliza monomeru MEP opisana została w pracy: N. Moszner, U. Salz, J. Zimmermann, Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: A systematic review; Dental Materials, 2005, 21, 895–910), co potwierdzają testy chłonności oraz kontrola pH.

Hydrożel AAc/MEP/BMEP(0,8%) (forma kwasowa) umieszczono w wodzie destylowanej i kontrolowano pH oraz chłonność wody: w czasie 59 dni pH zmalało z wartości 4,36 do 3,76, natomiast chłonność hydrożelu w tym czasie wzrosła z 17,7 [g H₂O/g polimeru] do 72,9 [g H₂O/g polimeru], co wskazuje na zmniejszenie stopnia usieciowania hydrożelu. Hydroliza merów fosforoorganicznych jest jednoznaczna z kontrolowanym uwalnianiem fosforanów, co sprawia, że materiały te mogą zostać zastosowane nie tylko jako rezerwuar wody, ale także jako dodatkowe źródło fosforu, ograniczając tym samym ilość wprowadzanych do gleby nawozów bogatych w ten pierwiastek. Celem porównania, kontroli poddano również zmianę chłonności w czasie dla hydrożeli będących w formie soli potasowej.

Hydrożel AAc/MEP/BMEP(0,8%) (po przeprowadzeniu w formę soli potasowej i odmyciu do uzyskania odczynu obojętnego) spęczniono w wodzie destylowanej i oznaczano chłonność wody przez miesiąc w kilkudniowych odstępach czasowych. Chłonność utrzymywała się na stałym poziomie (np. dzień 1: 1210,4 [g H₂O/g polimeru], dzień 12: 1099,8 [g H₂O/g polimeru], dzień 19: 1256,7 [g H₂O/g polimeru], dzień 23: 1179,8 [g H₂O/g polimeru] dzień 30: 1163,5 [g H₂O/g polimeru].

Zastrzeżenia patentowe

1. Hydrożele fosforoorganiczne **znamiennie tym**, że składają się z 90,00–99,95%wag. kwasu akrylowego pełniącego funkcję monomeru funkcyjnego oraz od 0,05 do 8,00%wag. 2-metakryloilooksyetylofosforanu (MEP) lub 0,05 do 10,00%wag. bis-[(2-metakryloilooksy)etylo]fosforanu (BMEP), gdzie MEP i BMEP pełnią rolę monomerów sieciujących i funkcyjnych.

2. Hydrożele fosforoorganiczne według zastrz. 1 **znamiennie tym**, że zawartość kwasu akrylowego wynosi 95,0–99,2% wag. oraz 1,0 do 4,0% wag. 2-metakryloilooksyetylofosforanu (MEP) lub 0,8 do 5,0% wag. bis-[(2-metakryloilooksy)etylo]fosforanu (BMEP).
3. Sposób wytwarzania hydrożeli fosforoorganicznych **znamienny tym**, że kwas akrylowy pełniący funkcję monomeru funkcyjnego w ilości 90,00–99,95% wag. oraz 0,05 do 8,00% wag. 2-metakryloilooksyetylofosforanu (MEP) lub 0,05 do 10,00% wag. bis-[(2-metakryloilooksy)etylo]fosforan (BMEP), gdzie MEP i BMEP pełnią rolę monomerów sieciujących i funkcyjnych poddaje się reakcji polimeryzacji blokowej według mechanizmu wolnorodnikowego, w obecności inicjatora: dichlorowodorku 2,2'-azobis(2-metylopropionamidyniowego) (AAPH) oraz wody destylowanej przy zachowaniu stosunku wagowego woda monomery 1:1, przy czym przez mieszanie przepuszcza się gazowy azot przez czas 10 minut, a polimeryzację prowadzi się przez czas 4h, zwiększając w początkowym etapie temperaturę o 5°C co 15 minut, aż do osiągnięcia 65°C, po czym uzyskany hydrożel fosforoorganiczny przemywa się metanolem, a następnie wodą w celu odmycia nieprzereagowanych monomerów i inicjatora.
4. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że reakcji polimeryzacji poddaje się kwas akrylowy w ilości 95,0–99,2% wag. oraz 1,0 do 4,0% wag. 2-metakryloilooksyetylofosforan (MEP) lub 0,8 do 5,0% wag. bis-[(2-metakryloilooksy)etylo]fosforan (BMEP).
5. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że otrzymany hydrożel fosforoorganiczny przeprowadza się w formę soli potasowej poprzez umieszczenie w nadmiarze 0,1M KOH na co najmniej 1 dobę, po czym przemywa się wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego.

Rysunki

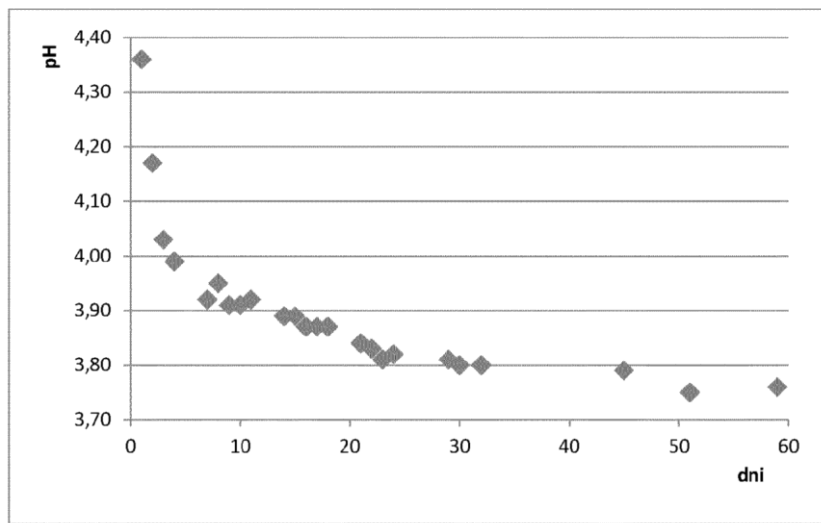


Fig. 1

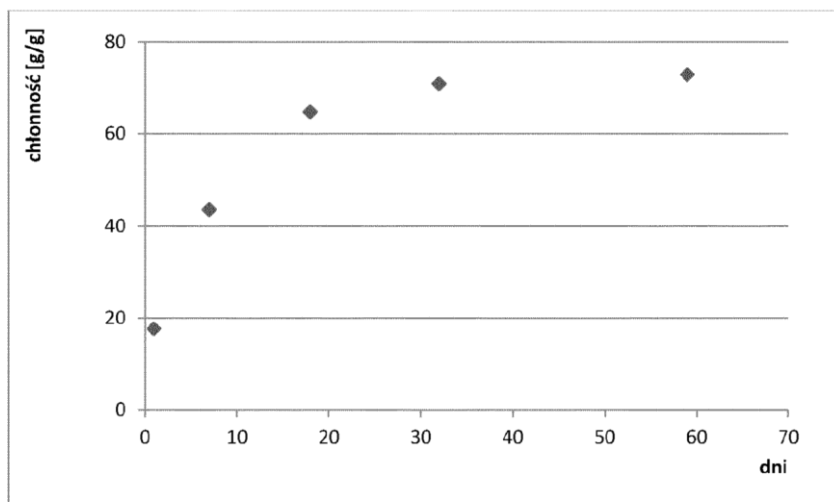


Fig. 2