

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **221907**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **395980**

(22) Data zgłoszenia: **16.08.2011**

(51) Int.Cl.
C01F 11/18 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
A61K 33/10 (2006.01)

(54)

Sposób syntezy cząstek węgla wapnia

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.03.2012 BUP 07/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.06.2016 WUP 06/16

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

IZABELA POŁOWCZYK, Wrocław, PL

TOMASZ KOŹLECKI, Wrocław, PL

ANNA BASTRZYK, Dąbrówka, PL

HELENA TETERYCZ, Wrocław, PL

WOJCIECH SAWIŃSKI, Wałbrzych, PL

ZYGMUNT SADOWSKI, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner

PL 221907 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy cząstek węgla wapnia, znajdujący zastosowanie w farmacji, przemyśle spożywczym i medycynie.

Ze zgłoszenia patentowego USA nr US2011135560, znany jest sposób strącania węgla wapnia w obecności polimeru składającego się co najmniej z jednego monomeru winylowego wybranego z grupy kwas akrylowy, kwas metakrylowy, akryloamid, metakryloamid lub z kationowego monomeru oraz z co najmniej z jednego monomeru niejonowego. Zastosowanie tych polimerów w procesie strącania węgla wapnia zmniejsza czas saturacji mieszaniny reakcyjnej dwutlenkiem węgla. Natomiast nie obserwuje się wpływu tych składników na strukturę krystaliczną osadu oraz na charakterystykę granulometryczną.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO2011038936 znany jest sposób wytwarzania węgla wapnia polega na tym, że przygotowuje się roztwór zawierający rozpuszczone związki polihydroksylowe w ilości 10–35% wag. i wodorotlenek wapnia w ilości 1–5% wag., po czym usuwa się nierozpuszczone cząstki ciała stałego, a roztwór traktuje dwutlenkiem węgla aż do momentu wytrącenia węgla wapnia. Podczas reakcji wytrącania pH utrzymuje się na stałym poziomie równym 9,5.

W polskim opisie patentowym Nr 194681 ujawniono sposób otrzymywania roztworu jonów wapnia z wapna, oraz sposób otrzymywania produktów zawierających wapń, w tym straconego węgla wapnia. Sposób otrzymywania jonów wapnia polega na traktowaniu wapna wodnym roztworem związku wielowodorotlenowego zawierającego trzy lub więcej grup wodorotlenowych i prosty łańcuch zawierający od 3 do 8 atomów oraz oddzielaniu nierozpuszczalnych zanieczyszczeń z otrzymanego roztworu. Otrzymane roztwory można traktować dwutlenkiem węgla jako czynnikiem strącającym, co w rezultacie doprowadzi do strącenia węgla wapnia.

W opisie patentowym USA nr US4367207, ujawniono sposób otrzymywania straconego węgla wapnia, w którym dwutlenek węgla jest wprowadzany do wodnej zawiesiny wodorotlenku wapnia zawierającego anionowy polifosforoorganiczny polielektrolit. Nasycanie roztworu dwutlenkiem węgla prowadzi się w temperaturze powyżej 7°C i poniżej 18°C aż do momentu wytrącenia kalcytu. Strącanie węgla wapnia w obecności polifosfonianów prowadzi do otrzymania czystego kalcytu charakteryzującego się małą średnicą, od 0,01 do 0,03 μm .

W zgłoszeniu patentowym niemieckim nr DE102004058893 ujawniono nowe zmodyfikowane biopolimery otrzymane poprzez reakcję biopolimerów zawierających w cząsteczce wolne grupy aminowe z kwasem glukuronowym. Biopolimery te w swojej cząsteczce mogą gromadzić jony wapnia, magnezu lub węglanowe czy fosforanowe bądź reagować z nimi w roztworach nasyconych, co prowadzi do indukcji wytrącania soli trudno rozpuszczalnych jak na przykład węgla wapnia.

W opisie patentowym USA nr US7501107 ujawniono sposób strącania węgla wapnia poprzez nasycanie mleka wapiennego dwutlenkiem węgla w obecności wybranego związku kontrolującego proces krystalizacji (poli(kwas asparaginowy), dioktylobursztynosulfonian sodu, poli(kwas akrylowy), o masie cząsteczkowej pomiędzy 500 a 15 000 i kwas cytrynowy).

W opisie patentowym USA nr US4018877 ujawniono sposób wytwarzania węgla wapnia, w którym wodną zawiesinę wodorotlenku wapnia traktuje się dwutlenkiem węgla w obecności czynnika kompleksującego jony wapnia takiego jak kwas etylenodiaminotetraoctowy, kwas aminotrioctowy, kwas aminodioctowy lub kwas polikarboksylowy. Czynniki kompleksujące wprowadza się podczas pierwszego etapu nasycania (etap nukleacji) przed etapem całkowitego nasycenia roztworu.

W opisie patentowym USA nr US5232678 ujawniono sposób wytwarzania węgla wapnia poprzez traktowanie wodnej zawiesiny wapna gaszonego dwutlenkiem węgla w obecności reagenta posiadającego jeden lub więcej aktywnych atomów wodoru. Jako reagenta użyto jeden związek z grupy zawierającej substancje takie jak trietyloamina, mannitol, dietyloamina, dihydroksyetyloglicyna, morfolina, triizopropylamina, N-etylodietanoloamina, N,N-dietyloetanoloamina

W europejskim opisie patentowym nr EP0468719 ujawniono sposób wytwarzania węgla wapnia poprzez traktowanie wodnej zawiesiny gaszonego wapna dwutlenkiem węgla w obecności reagenta posiadającego jeden lub więcej atomów wodoru. Reagent ten dodawany jest do wodnego układu, w którym przygotowywane jest wapno gaszone i zapobiega agregacji drobnych cząstek w zawieszynie. Jako reagent stosuje się alkohol polihydroksylowy, kwas polihydroksylowy lub białko.

Istota sposobu syntezy cząstek węgla wapnia polega na tym, że wodny roztwór prekursora zawierającego jony wapniowe wybranego z grupy wodny roztwór chlorku wapnia, wodny roztwór

octanu wapnia, wodny roztwór octanu wapnia o stężeniu od 0,1 do 200 g/dm³ miesza się z wodnym roztworem surfaktantu niejonowego oraz wodnym roztworem polietylenoiminy i/lub polialliloaminy o stężeniu od 0,1 do 200 g/dm³, przy czym podczas mieszania stopniowo dodaje się wodny roztwór rzeczywisty zawierający jony CO₃²⁻ będący węglanem organicznym wybranym spośród węglanu dimetylu, węglanu dietylu lub węglanem nieorganicznym wybranym spośród węglanu sodu, węglanu potasu lub węglanu amonu o stężeniu od 0,1 do 200 g/dm³.

Korzystnie surfaktantem niejonowym są oksyetylenowane alkilofenole.

Korzystnie oksyetylenowanym alkilofenolem jest oksyetylenowany oktylofenol o HLB = 13,4 lub oksyetylenowany nonylofenol o HLB = 12,9.

Korzystnie surfaktantem niejonowym są oksyetylenowane alkohole długołańcuchowe.

Korzystnie oksyetylenowanym alkoholem długołańcuchowym jest oksyetylenowany dodekanol o HLB = 9,7.

Korzystnie oksyetylenowanym alkoholem długołańcuchowym jest oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy.

Korzystnie surfaktantem niejonowym są oksyetylenowane kwasy karboksylowe i ich estry metylowe i etylowe korzystnie oksyetylenowany kwas stearynowy o HLB = 16,9.

Korzystnie surfaktantem niejonowym są oksyetylenowane tłuszcze.

Korzystnie surfaktantem niejonowym są glikozydy z resztami alkilowymi i ich oksyetylenowane pochodne, korzystnie 2-cycloheksyletylo β-D-maltozyd.

Korzystnie surfaktantem niejonowym są N-tlenki długołańcuchowych amin.

Korzystnie surfaktantem niejonowym są kopolimery ditriblokowe tlenku etylenu i propylenu, korzystnie kopolimer triblokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB ≥ 24.

Korzystnie surfaktantem niejonowym są oksyetylenowane pochodne N-alkilowanej mono- lub dietanoloaminy oraz oksyetylenowane mono- i dietanoloamidy długołańcuchowych kwasów tłuszczowych, korzystnie oksyetylenowany dietanoloamid oleju kokosowego.

Otrzymane tą metodą cząstki węglanu wapnia charakteryzują się rozmiarami poniżej kilku mikrometrów.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładzie realizacji i na rysunku, który przedstawia zdjęcie nanoproszku węglanu wapnia wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Przykład 1

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia polega na tym, że przygotowuje wodny roztwór prekursora zawierającego jony wapniowe w postaci 10 ml roztworu wodnego chlorku wapnia o stężeniu 0,1 g/dm³, który miesza się 10 ml roztworu wodnego polietylenoiminy o stężeniu 34,4 g/dm³ i z wodnym roztworem surfaktantu niejonowego 10 ml w postaci oksyetylenowanego monooleinianu sorbitolu o HLB = 15 i o stężeniu 100 g/dm³. Całość uzupełnia się wodą dejonizowaną do 200 ml, poddaje się mieszaniu, podczas mieszania do mieszaniny dodaje się z szybkością 0,5 ml/min, wodny roztwór rzeczywisty zawierający jony CO₃²⁻ 10 ml w postaci roztworu węglanu sodu o stężeniu 0,1 g/dm³.

Przykład 2

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 10 ml prekursora w postaci wodnego roztworu chlorku wapnia o stężeniu 0,1 g/dm³, 10 ml roztworu wodnego polietylenoiminy o stężeniu 34,4 g/dm³ i 10 ml surfaktantu niejonowego w postaci wodnego roztworu oksyetylenowanego monooleinianu sorbitolu o HLB = 15 i o stężeniu 100 g/dm³. Całość uzupełnia się wodą dejonizowaną do 200 ml, poddaje się mieszaniu, a podczas mieszania dodaje się jedną porcję w ilości 10 ml wodnego roztworu rzeczywistego zawierającego jony CO₃²⁻ w postaci roztworu węglanu sodu o stężeniu 0,1 g/dm³.

Przykład 3

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 5 ml prekursora w postaci wodnego roztworu chlorku wapnia o stężeniu 200 g/dm³, 10 ml roztworu wodnego polietylenoiminy o stężeniu 34,4 g/dm³ i 10 ml surfaktantu niejonowego w postaci wodnego roztworu oksyetylenowanego monooleinianu sorbitolu o HLB = 15 i o stężeniu 100 g/dm³. Całość uzupełnia się wodą dejonizowaną do 200 ml i poddaje mieszaniu na mieszadle magnetycznym, podczas mieszania dodaje się z szybkością 0,5 ml/min 5 ml wodnego roztworu rzeczywistego zawierającego jony CO₃²⁻ w postaci roztworu węglanu sodu o stężeniu 200 g/dm³.

Przykład 4

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim z tą różnicą, że prekursorem jest azotan wapnia.

Przykład 5

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim lub trzecim z tą różnicą, że prekursorem jest octan wapnia.

Przykład 6

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym lub piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany oktylofenol o HLB = 13,4.

Przykład 7

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym lub piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy o HLB = 12.

Przykład 8

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym lub piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany ester metylowy kwasu stearynowego o HLB = 16,9.

Przykład 9

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym lub piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany dodekanol o HLB = 9,7.

Przykład 10

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym lub piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest monooleinian sorbitanu o HLB = 4,3.

Przykład 11

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym lub piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest 2-cycloheksyetylo β -D-maltozyd.

Przykład 12

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym lub piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest N-tlenek dodecyloaminy.

Przykład 13

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym lub piątym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest kopolimer triblokowy tlenu etylenu i tlenu propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB = 24.

Przykład 14

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie od pierwszego do trzynastego, z tą różnicą, że wodnym roztworem rzeczywistym zawierającym jony CO_3^{2-} jest węglan potasu.

Przykład 15

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie od pierwszego do trzynastego, z tą różnicą, że wodnym roztworem rzeczywistym zawierającym jony CO_3^{2-} jest węglan amonu.

Przykład 16

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie od pierwszego do trzynastego, z tą różnicą, że wodnym roztworem rzeczywistym zawierającym jony CO_3^{2-} jest węglan dimetylu z r-rem wodorotlenku sodu.

Przykład 17

Sposób syntezy cząstek węglanu wapnia przebiega jak w przykładzie od pierwszego do szesnastego, z tą różnicą, że zamiast polietylenoaminy stosuje się polialliloaminę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób syntezy cząstek węgla wapnia, **znamienny tym**, że wodny roztwór prekursora zawierającego jony wapniowe wybranego z grupy wodny roztwór chlorku wapnia, wodny roztwór octanu wapnia, wodny roztwór octanu wapnia o stężeniu od 0,1 do 200 g/dm³ miesza się z wodnym roztworem surfaktantu niejonowego oraz wodnym roztworem polietylenoiminy i/lub polialliloaminy o stężeniu od 0,1 do 200 g/dm³, przy czym podczas mieszania stopniowo dodaje się wodny roztwór rzeczywisty zawierający jony CO₃²⁻ będący węglanem organicznym wybranym spośród węgla dimetylu, węgla dietylu lub węglanem nieorganicznym wybranym spośród węgla sodu, węgla potasu lub węgla amonu o stężeniu od 0,1 do 200 g/dm³.

2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surfaktantem niejonowym są oksyetylenowane alkilofenole.

3. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że oksyetylenowanym alkilofenolem jest oksyetylenowany oktylofenol o HLB = 13,4.

4. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że oksyetylenowanym alkilofenolem jest oksyetylenowany nonylofenol o HLB = 12,9.

5. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surfaktantem niejonowym są oksyetylenowane alkohole długołańcuchowe.

6. Sposób, według zastrz. 5, **znamienny tym**, że oksyetylenowanym alkoholem długołańcuchowym jest oksyetylenowany dodekanol o HLB = 9,7.

7. Sposób, według zastrz. 5, **znamienny tym**, że oksyetylenowanym alkoholem długołańcuchowym jest oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy.

8. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surfaktantem niejonowym są oksyetylenowane kwasy karboksylowe i ich estry metylowe i etylowe, korzystnie oksyetylenowany kwas stearynowy o HLB = 16,9.

9. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surfaktantem niejonowym są oksyetylenowane tłuszcze.

10. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surfaktantem niejonowym są glikozydy z resztami alkilowymi i ich oksyetylenowane pochodne, korzystnie 2-cycloheksyletylo β-D-maltozyd.

11. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surfaktantem niejonowym są N-tlenki długołańcuchowych amin.

12. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surfaktantem niejonowym są kopolimery di i tri blokowe tlenku etylenu i propylenu, korzystnie kopolimer triblokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB ≥ 24.

13. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surfaktantem niejonowym są oksyetylenowane pochodne N-alkilowanej mono- lub dietanoloaminy oraz oksyetylenowane mono- i dietanoloamidy długołańcuchowych kwasów tłuszczowych, korzystnie oksyetylenowany dietanoloamid oleju kokosowego.

Rysunek