

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 248524 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444157**

(22) Data zgłoszenia: **2023.03.20**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.09.23 BUP 39/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.12.22 WUP 51/2025**

(51) MKP:

C04B 24/12 (2006.01)

C04B 103/67 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C07D 233/58 (2006.01)

C07F 3/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ANNA CHROBOK, Zbrostawice, PL

IZABELA KLAPISZEWSKA, Wągrowiec, PL

PIOTR LATOS, Gliwice, PL

AGNIESZKA ŚLOSARCZYK, Poznań, PL

TEOFIL JESIONOWSKI, Poznań, PL

ŁUKASZ KLAPISZEWSKI, Wągrowiec, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania kompozytów cementowych domieszkowanych cieczami jonowymi

PL 248524 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompozytów cementowych domieszkowanych cieczami jonowymi, mających zastosowanie w budownictwie jako materiały o właściwościach antybakteryjnych, wykorzystywane szczególnie w obiektach o podwyższonych wymaganiach higienicznych.

Ciecze jonowe (ILs, z ang. *ionic liquids*), jako związki złożone wyłącznie z jonów, topiące się w temperaturze poniżej 100°C, są znane, szeroko patentowane i publikowane. Jednakże ze względu na specyficzne właściwości takie jak: niska lotność, niska korozyjność, niepalność, wysoka zdolność akumulacji ciepła właściwego, wysoka stabilność chemiczna lub termiczna, zdolność rozpuszczania związków organicznych, jak i nieorganicznych o różnych właściwościach fizykochemicznych, antybakteryjnych czy samoczyszczących, nie znalazły przełożenia w rozwoju zrównoważonych domieszek i/lub dodatków w kompozytach cementowych. Również rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES, z ang. *deep eutectic solvent*), jako alternatywna klasa mieszanin charakteryzujących się znacznym obniżeniem temperatury topnienia, w porównaniu z poszczególnymi składnikami, a które mogą wykazywać właściwości podobne do właściwości cieczy jonowych, nie znalazły przełożenia w opracowaniu niedrogich, funkcjonalnych domieszek i/lub dodatków w kompozytach cementowych. Obie grupy wyżej przywołanych materiałów choć uważane za rozpuszczalniki „projektowalne” ze względu na możliwość precyzyjnego dostosowania ich właściwości fizykochemicznych poprzez odpowiedni dobór kationu i/lub anionu, nie stanowiły przedmiotu Większych rozważań naukowych i opracowań patentowych w zakresie szeroko rozumianego budownictwa.

Z literatury niepatentowej znane jest zastosowanie cieczy jonowych w kompozytach cementowych jako domieszek hamujących korozję materiału zbrojenia [Sliem M.H., Radwan A.B., Mohamed F.S., Alnuaimi N.A., Abdullah A.M., *Sci. Rep.*, 2020,10,14565; Guo H., Sun W., Zhang Q., Wu Y., Wu D., Liu Y., Yu B., Yu Q., Cai M., *J. Mol. Liq.*, 2021, 334, 116484; Wang J., Liu Ch., Qian B., *RSC Adv.*, 2022,12,1947; Mobin M., Aslam R., Salim R., Kaya S., *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, 620, 293–312]. Wskazuje to, że odpowiednie zaprojektowanie związków jonowych o zadanych właściwościach, w tym antybakteryjnych, a następnie ich zastosowanie jako domieszek i/lub dodatków w kompozytach cementowych jest podejściem całkowicie nowatorskim i innowacyjnym.

Dotychczas nie zostało opisane w literaturze wykorzystanie funkcjonalnych związków jonowych o projektowanych i zadanych właściwościach, głównie antybakteryjnych i samoczyszczących, jako funkcjonalnych domieszek w kompozytach cementowych.

Zarówno w literaturze niepatentowej jak i patentowej brak doniesień dotyczących syntezy cieczy jonowych na bazie cynku połączonego z dwoma atomami azotu o strukturze 4-rzędowej przeznaczonych do zastosowania w budownictwie.

Z. Liu, S.Z. El Abedin, F. Endres, *Electrochemistry Communications* (2015, 58, 46–50) opisuje sposób syntezy cieczy jonowej na drodze bezpośredniej reakcji pomiędzy tlenkiem cynku a trifluorometanosulfonianem 1-metyloimidazolu [Hmim][OTf]. Otrzymany związek został wykorzystany jedynie w procesie elektroosadzania cynku. Synteza cieczy jonowej przebiega w temperaturze 120°C przy 3-krotnym nadmiarze [Hmim][OTf] w stosunku do tlenku cynku.

W literaturze można znaleźć informacje dotyczące innych soli cynkowych, tj. oleinian cynku, palmitynian cynku, stearynian cynku, glukonian cynku, L-aspartam cynku, pikolinian cynku, rycynolan cynku, które są stosowane głównie w przemyśle spożywczym oraz kosmetycznym. Otrzymane sole posiadają wyższe temperatury topnienia niż 100°C, nie posiadają struktury jonowej poprzez co nie są zakwalifikowane jako ciecze jonowe.

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest sposób otrzymywania antybakteryjnego kompozytu cementowego z wykorzystaniem cieczy jonowych na bazie cynku.

Stwierdzono nieoczekiwanie podczas prowadzonych prac badawczych, że zastosowanie cieczy jonowych na bazie cynku połączonego z dwoma atomami azotu o strukturze 4-rzędowej, pozwala na osiągnięcie wysokiej zdolności antybakteryjnej domieszkowanych kompozytów cementowych w porównaniu do klasycznych spoiw cementowych domieszkowanych innymi związkami chemicznymi. Ponadto, zaobserwowano polepszenie właściwości mechanicznych oraz plastycznych otrzymanych kompozytów.

Sposób otrzymywania kompozytów cementowych domieszkowanych cieczami jonowymi według wynalazku polega na tym, że trifluorometanosulfonian 1-alkilimidazoliowy w ilości od 20,0 g do 30,0 g, o wzorze ogólnym 1, gdzie podstawnik R¹ oznacza alkany liniowe lub rozgałęzione C_nH_{2n+2}, gdzie n = 1–12 lub trifluorometanosulfonian trialkilimidazoliowy w ilości od 30,0 g do 40,0 g, gdzie podstawniki

R¹, R², R³ oznaczają alkany liniowe lub rozgałęzione C_nH_{2n+2}, gdzie n = 1–12, miesza się z tlenkiem cynku w ilości od 5% do 20% wagowo, w czasie od 3 h do 4 h, w temperaturze od 90°C do 130°C, powstałą ciecz jonową suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,01 mbar do 1,00 mbar, korzystnie 0,1 mbara, w czasie 12 h do 72 h, korzystnie 24 h, po czym w ilości od 0,125% do 2,5% wagowo, w stosunku do całkowitej masy zaprawy cementowej, miesza się ją z wodą destylowaną w ilości od 135 cm³ do 330 cm³, dodaje się cement w ilości od 450 g do 550 g oraz kruszywo normowe w ilości od 1250 g do 1450 g, całość miesza się, a otrzymaną mieszanę formuje się i poddaje dojrzewaniu w wodzie o temperaturze 20,0 ± 1,0°C.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość otrzymania antybakteryjnego kompozytu cementowego, dodatkowo o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i plastycznych oraz jednorodnym rozmieszczeniu domieszki w strukturze kompozytu, co stanowi relatywnie tanie i proekologiczne podejście w otrzymywaniu funkcjonalnych materiałów dla zrównoważonego budownictwa.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Metoda syntezy cieczy jonowej ZnO/trifluorometanosulfonianu 1-metyloimidazoliowego oraz jej wykorzystanie do otrzymania kompozytu cementowego

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm³ wprowadza się 20,0 g trifluorometanosulfonianu 1-metyloimidazoliowego oraz 5% mas. ZnO. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 180 minut w temperaturze 130°C, po czym otrzymaną ciecz jonową suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,1 mbara przez 24 godziny, otrzymując 24,12 g cieczy jonowej. Kolejno przygotowano zaprawę cementową składającą się z 450 g cementu, 1350 g kruszywa normowego, 225 cm³ wody destylowanej oraz 0,56 g domieszki uprzednio wytworzonej cieczy jonowej (co stanowi 0,125% domieszki cieczy jonowej w odniesieniu do całości zaprawy cementowej). W celu jak najlepszego rozprowadzenia cieczy jonowej w zaprawie, została ona uprzednio wymieszana z 75 cm³ wody za pomocą mieszadła magnetycznego pracującego na wysokich obrotach przez 1 minutę. Następnie tak przygotowany roztwór łączono z pozostałymi 150 cm³ wody i mieszano z cementem. Po 30 sekundach mieszania na niskich obrotach kruszywo było równomiernie dodawane za pomocą automatycznego mieszalnika (stopniowo w ciągu 30 sekund). Po tym czasie włączono mikser na wysokie obroty i mieszanie kontynuowano przez kolejne 30 sekund.

Po tym czasie mieszalnik wyłączano na 90 sekund. W ciągu pierwszych 30 sekund gumową skrobaczką zbierano zaprawę, która przywarła do ścian i dna miski (zawartość przenoszono na środek miski). Ostatecznie mieszanie układu kontynuowano przez 60 sekund, utrzymując mieszalnik na wysokich obrotach. Finalnie wytworzona mieszanina została przeniesiona do normowych form i pozostawiona do stwardnienia. Potem próbki przeniesiono do pojemnika wypełnionego wodą o temperaturze 20,0 ± 1,0°C do ostatecznego dojrzewania. Kompozyty cementowe przygotowano zgodnie z obowiązującą normą EN 196-1.

Przykład 2

Metoda syntezy cieczy jonowej ZnO/trifluorometanosulfonianu 1-metyloimidazoliowego oraz jej wykorzystanie do otrzymania kompozytu cementowego

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm³ wprowadza się 30,0 g trifluorometanosulfonianu 1-metyloimidazoliowego oraz 5% mas. ZnO. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 180 minut w temperaturze 130°C, po czym otrzymaną ciecz jonową suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,1 mbara przez 24 godziny, otrzymując 24,12 g cieczy jonowej. Kolejno przygotowano zaprawę cementową składającą się z 500 g cementu, 1250 g kruszywa normowego, 150 cm³ wody destylowanej oraz 12,5 g domieszki uprzednio wytworzonej cieczy jonowej (co stanowi 2,5% domieszki cieczy jonowej w odniesieniu do całości zaprawy cementowej). W celu jak najlepszego rozprowadzenia cieczy jonowej w zaprawie, została ona uprzednio wymieszana z 75 cm³ wody za pomocą mieszadła magnetycznego pracującego na wysokich obrotach przez 1 minutę. Następnie tak przygotowany roztwór łączono z pozostałymi 150 cm³ wody i mieszano z cementem. Po 30 sekundach mieszania na niskich obrotach kruszywo było równomiernie dodawane za pomocą automatycznego mieszalnika (stopniowo w ciągu 30 sekund). Po tym czasie włączono mikser na wysokie obroty i mieszanie kontynuowano przez kolejne 30 sekund. Po tym czasie mieszalnik wyłączano na 90 sekund. W ciągu pierwszych 30 sekund gumową skrobaczką zbierano zaprawę, która przywarła do ścian i dna miski (zawartość przenoszono na środek miski). Ostatecznie mieszanie układu kontynuowano przez 60 sekund, utrzymując mieszalnik na wysokich obrotach. Finalnie

wytworzona mieszanka została przeniesiona do normowych form i pozostawiona do stwardnienia. Potem próbki przeniesiono do pojemnika wypełnionego wodą o temperaturze $20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ do ostatecznego dojrzewania. Kompozyty cementowe przygotowano zgodnie z obowiązującą normą EN 196-1.

Przykład 3

Metoda syntezy cieczy jonowej ZnO/trifluorometanosulfonianu tributyloalkilowego oraz jej wykorzystanie do otrzymania kompozytu cementowego

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 wprowadza się $30,0\text{ g}$ trifluorometanosulfonianu tributyloalkilowego oraz 10% mas. ZnO. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 240 minut w temperaturze 90°C , po czym otrzymaną ciecz jonową suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem $0,01\text{ mbara}$ przez 24 godziny, otrzymując $34,45\text{ g}$ cieczy jonowej. Przygotowano zaprawę cementową składającą się z 550 g cementu, 1400 g kruszywa normowego, 275 cm^3 wody destylowanej oraz $8,25\text{ g}$ domieszki uprzednio wytworzonej cieczy jonowej (co stanowi $1,5\%$ domieszki cieczy jonowej w odniesieniu do całości zaprawy cementowej). W celu jak najlepszego rozprowadzenia cieczy jonowej w zaprawie, została ona uprzednio wymieszana z 75 cm^3 wody za pomocą mieszadła magnetycznego pracującego na wysokich obrotach przez 1 minutę. Następnie tak przygotowany roztwór łączono z pozostałymi 150 cm^3 wody i mieszano z cementem. Po 30 sekundach mieszania na niskich obrotach kruszywo było równomiernie dodawane za pomocą automatycznego mieszalnika (stopniowo w ciągu 30 sekund). Po tym czasie włączono mikser na wysokie obroty i mieszanie kontynuowano przez kolejne 30 sekund. Po tym czasie mieszalnik wyłączano na 90 sekund. W ciągu pierwszych 30 sekund gumową skrobaczką zbierano zaprawę, która przywarła do ścian i dna misy (zawartość przenoszono na środek misy). Ostatecznie mieszanie układu kontynuowano przez 60 sekund, utrzymując mieszalnik na wysokich obrotach. Finalnie wytworzona mieszanka została przeniesiona do normowych form i pozostawiona do stwardnienia. Potem próbki przeniesiono do pojemnika wypełnionego wodą o temperaturze $20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ do ostatecznego dojrzewania. Kompozyty cementowe przygotowano zgodnie z obowiązującą normą EN 196-1.

Przykład 4

Metoda syntezy cieczy jonowej ZnO/trifluorometanosulfonianu tributyloalkilowego oraz jej wykorzystanie do otrzymania kompozytu cementowego

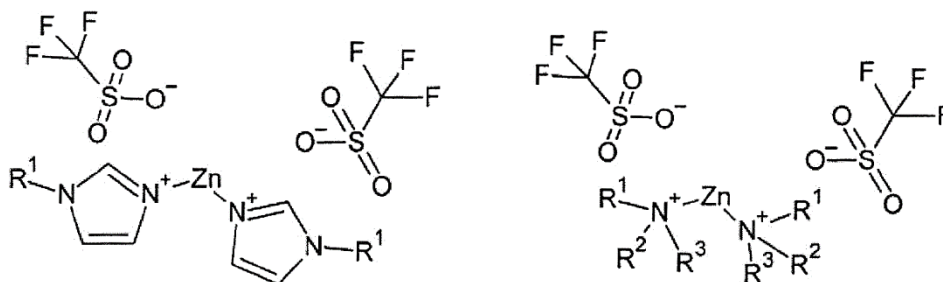
Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 wprowadza się $40,0\text{ g}$ trifluorometanosulfonianu tributyloalkilowego oraz 20% mas. ZnO. Kolbę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się 240 minut w temperaturze 110°C , po czym otrzymaną ciecz jonową suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem $1,0\text{ mbara}$ przez 24 godziny, otrzymując $34,45\text{ g}$ cieczy jonowej. Kolejno przygotowano zaprawę cementową składającą się z 450 g cementu, 1350 g kruszywa normowego, 225 cm^3 wody destylowanej oraz $2,25\text{ g}$ domieszki uprzednio wytworzonej cieczy jonowej (co stanowi $0,5\%$ domieszki cieczy jonowej w odniesieniu do całości zaprawy cementowej). W celu jak najlepszego rozprowadzenia cieczy jonowej w zaprawie, została ona uprzednio wymieszana z 75 cm^3 wody za pomocą mieszadła magnetycznego pracującego na wysokich obrotach przez 1 minutę. Następnie tak przygotowany roztwór łączono z pozostałymi 150 cm^3 wody i mieszano z cementem. Po 30 sekundach mieszania na niskich obrotach kruszywo było równomiernie dodawane za pomocą automatycznego mieszalnika (stopniowo w ciągu 30 sekund). Po tym czasie włączono mikser na wysokie obroty i mieszanie kontynuowano przez kolejne 30 sekund. Po tym czasie mieszalnik wyłączano na 90 sekund. W ciągu pierwszych 30 sekund gumową skrobaczką zbierano zaprawę, która przywarła do ścian i dna misy (zawartość przenoszono na środek misy). Ostatecznie mieszanie układu kontynuowano przez 60 sekund, utrzymując mieszalnik na wysokich obrotach. Finalnie wytworzona mieszanka została przeniesiona do normowych form i pozostawiona do stwardnienia. Potem próbki przeniesiono do pojemnika wypełnionego wodą o temperaturze $20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ do ostatecznego dojrzewania. Kompozyty cementowe przygotowano zgodnie z obowiązującą normą EN 196-1.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania kompozytów cementowych domieszkowanych cieczami jonowymi, **znamienny tym**, że trifluorometanosulfonian 1-alkiloimidazoliowy w ilości od $20,0\text{ g}$ do $30,0\text{ g}$, o wzorze ogólnym 1, gdzie podstawnik R^1 oznacza alkany liniowe lub rozgałęzione $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, gdzie $n = 1-12$ lub trifluorometanosulfonian trialkiloimidazoliowy w ilości od $30,0\text{ g}$ do $40,0\text{ g}$, gdzie podstawniki R^1, R^2, R^3 oznaczają alkany liniowe lub rozgałęzione $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$,

gdzie $n = 1-12$, miesza się z tlenkiem cynku w ilości od 5% do 20% wagowo, w czasie od 3 h do 4 h, w temperaturze od 90°C do 130°C , powstałą ciecz jonową suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,01 mbar do 1,00 mbar, korzystnie 0,1 mbara, w czasie 12 h do 72 h, korzystnie 24 h, po czym w ilości od 0,125% do 2,5% wagowo, w stosunku do całkowitej masy zaprawy cementowej, miesza się ją z wodą destylowaną w ilości od 135 cm^3 do 330 cm^3 , dodaje się cement w ilości od 450 g do 550 g oraz kruszywo normowe w ilości od 1250 g do 1450 g, całość miesza się, a otrzymaną mieszankę formuje się i poddaje dojrzewaniu w wodzie o temperaturze $20,0 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$.

Rysunek



R^1, R^2, R^3 oznaczają alkaniny liniowe lub rozgałęzione C_nH_{2n+2} , gdzie $n = 1 - 12$

Wzór 1