



سازمان ثبت اسناد و املاک کشور گواهی نامه ثبت اختراع

۰۲۴۶۴۷ الف/۸۹



مشخصات مالک:

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران (۳۰٪) به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
حامد دائمی (۴۰٪) به شماره ملی ۰۰۸۱۰۷۱۵۶۶ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
مهدی باریکانی (۳۰٪) به شماره ملی ۴۸۹۹۶۴۶۴۵۳ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

مشخصات مخترع:

حامد دائمی به شماره ملی ۰۰۸۱۰۷۱۵۶۶ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران
مهدی باریکانی به شماره ملی ۴۸۹۹۶۴۶۴۵۳ به نشانی تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران-کرج، خروجی شماره ۱۵، شهرک پژوهش و فناوری، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران کد پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵ تابعیت جمهوری اسلامی ایران

عنوان اختراع: تهیه نانوذرات نمکهای تک ظرفیتی آلزینات در توده پلی یورتان پایه آبی

طبقه بندی بین المللی:

حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهارنامه اصلی: محل ثبت:

مدت حمایت: ۲۰ سال از تاریخ ۱۳۹۱/۰۵/۰۸ تا ۱۴۱۱/۰۵/۰۸	شماره و تاریخ ثبت اظهارنامه: ۱۳۹۱/۰۵/۰۸ - ۱۳۹۱۵۰۱۴۰۰۳۰۳۳۲۵	شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۱/۰۸/۰۸ - ۷۷۳۶۲
اداره کل مالکیت صنعتی رئیس اداره ثبت اختراعات	مهر داد الیاسی	تایخ: ۸ امضاء:

* مناسم گواهی نامه: توصیف ادعا، خلاصه توصیف و نقشه
* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب شرح مندرج در نمبر گواهی نامه می باشد.

۵۵۰۰
ریال
۱۳۹۱/۰۵/۰۸

توصیف اختراع

شرح و توصیف:

الف) عنوان اختراع به گونه ای که در اظهارنامه ذکر گردیده است.

تهیه ی نانوذرات نمک های تک ظرفیتی آلجینات در توده ی پلی یورتان پایه آبی

ب) زمینه فنی اختراع مربوط

بخش ب: انجام عملیات مختلف؛ شیمی و متالوژی زیربخش: فناوری ساختارهای ذره بینی، نانو فناوری

ج) مشکل فنی و بیان اهداف اختراع

اگرچه در برخی منابع علمی از پلی یورتان ها به عنوان مشتقی از ساختار عمومی تر پلی آمیدها یاد می شود، اما در واقع این پلیمرها به دلیل ویژگی های منحصر به فرد، شیمی غنی و کاربردهای بسیار وسیع در صنایع مختلف، از جمله مهمترین پلیمرهای تجاری دنیای امروز محسوب می شوند. پلی یورتان و پلی یورتان-اوره، ترکیباتی با خواص و کاربردهای گسترده می باشند که به ترتیب از واکنش گروه های عاملی ایزوسیانات با گروه های هیدروکسیل و گروه های هیدروکسیلی و آمینی حاصل می شوند. به صورت کلی، این پلیمرها در ریز ساختار دارای دو قسمت نرم و سخت می باشند که در نتیجه ی این ساختار ویژه، خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی جالبی نشان می دهند. یکی از این ویژگی ها، امکان کاربری این پلیمرها در تمامی طیف الاستومرها، ترموپلاستیک-الاستومر، ترموپلاستیک و پلاستیک های ترموست می باشد. از دیگر ویژگی های منحصر به فرد این پلیمرها، می توان به محصولات متنوع از قبیل لاستیک، پلاستیک، چسب، پوشش، رنگ، فوم، الیاف و کاربردهای متنوع آن ها در صنایع پزشکی و زیستی اشاره کرد. متأسفانه تهیه ی پلی یورتان ها عمدتاً همراه با مصرف مقادیر قابل توجهی از حلال های متداول جهت تنظیم ویسکوزیته و کنترل واکنش می باشد. امروزه کاربرد پلیمرهای پلی یورتانی بر پایه ی حلال های آلی با توجه به قوانین زیست-محیطی، با محدودیت های مختلفی مواجه است؛ از این رو پلی یورتان های پایه ی آبی می تواند جایگزین مناسبی برای پلیمرهای پایه حلالی تلقی گردد. به طور کلی به منظور تهیه ی پلی یورتان های پایه ی آبی باید از ترکیبات آب دوست که شامل عوامل فعال سطحی یونی و غیر

یونی می‌باشند در زنجیره‌ی اصلی پلی‌یورتان‌ها استفاده کرد. از سوی دیگر، “آلجینات” نامی است که به گروهی از پلی‌ساکاریدها که توسط جلبک‌های قهوه‌ای و باکتری‌ها ساخته می‌شوند، اطلاق می‌گردد. مهم‌ترین کاربردهای صنعتی آلجینات‌ها به عنوان مواد پلیمری طبیعی در راستای خواص پایدار کنندگی، افزایش گرانشی، ژل شدن و توانایی آن‌ها در حفظ آب می‌باشد. ویژگی دیگری که به خصوص در سال‌های اخیر کاربرد پلیمر آلجینات به عنوان یک پلیمر زیستی- پزشکی را به شدت رونق بخشیده است، توانایی پلیمر مذکور به عنوان بستر و محملی مناسب برای نگهداری و انتقال انواع داروها و مولکول‌های زیستی است. با توجه به ویژگی‌های خاص هر دو پلیمر مذکور، انتظار می‌رود پلیمرهای حاصل از این دو ترکیب، ویژگی‌های جالبی داشته باشند. تاکنون تعداد بسیار محدودی (انگشت شمار) کار تحقیقاتی پیرامون آلیاژسازی این دو پلیمر صورت گرفته است. امتزاج پذیری بسیار ضعیف، عدم بررسی ریخت شناسی آلیاژ حاصل و نتایج دور از واقعیت، از جمله مهم‌ترین معایب این تحقیقات می‌باشد. از سوی دیگر، تاکنون هیچ گزارشی پیرامون تهیه‌ی نانوذرات نمک‌های تک ظرفیتی آلجینات در بستر پلیمری منتشر نشده است. علت این امر را می‌توان حلالیت نمک سدیم آلجینات در آب و عدم حلالیت آن در حلال‌های آلی دانست. از این رو، هدف از این اختراع، تهیه‌ی نانوذرات نمک‌های تک ظرفیتی آلجینات در بستر پلیمر پلی‌یورتان برای نخستین بار در جهان و به منظور بررسی کاربردهای جدید از این اجزاء می‌باشد.

د) شرح وضعیت دانش پیشین

همان‌طور که پیش از این ذکر شد، هر دو پلیمر یاد شده، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد دارای کاربردهای متنوعی می‌باشند. بنابراین، آلیاژها یا پلیمرهای سنتزی حاصل از این دو جزء، می‌تواند کاربردهای جدیدی را در صنایع مختلف به ارمغان آورد. بر اساس مطالعات صورت گرفته، تعداد مطالعات انجام گرفته در این حوزه بسیار محدود بوده است. با این وجود، تاکنون هیچ گزارشی پیرامون تهیه‌ی نانوذرات نمک‌های تک ظرفیتی آلجینات در بستر پلی‌یورتانی گزارش نشده است.

ه) ارائه راه حل

این اختراع مشتمل بر دو مرحله است که این مراحل به ترتیب، به سنتز پلی‌یورتان و کامپوزیت نانوذرات آلجینات- پلی‌یورتان اشاره دارد. در این اختراع، در مرحله‌ی اول به منظور تهیه‌ی پلی‌یورتان پایه آبی، در ابتدا مقادیر معینی از پلی‌ال، توزین و به درون راکتور تزریق شد. سپس مقدار لازم از دی‌ایزوسیانات در مدت زمان ۱۵-۱ دقیقه به ظرف واکنش اضافه گردید. پس از گذشت مدت زمان لازم از ابتدای واکنش بین اجزای مذکور و اطمینان از حصول پیش‌پلیمر با گروه‌های انتهایی ایزوسیانات، محلول مونومر آب‌دوست در حلال قطبی

آپروتیک در دما و مدت زمان مشخص به پیش‌پلیمر تهیه شده افزوده شد. در مرحله‌ی بعد مقدار لازم از عامل زنجیر افزاینده به سیستم اضافه گشت و پس از گذشت مدت زمان معین، عامل خنثی کننده‌ی گروه‌های عاملی موجود در زنجیر افزاینده به مخلوط در حال هم خوردن اضافه شد. در نهایت یک دیسپرسیون پایدار با درصد جامد معین از طریق افزودن حجم معینی از حلال آب به سیستم حاصل گشت. در مرحله‌ی دوم، در حضور حلال‌های متداول آلی، مقادیر مشخصی از محلول حاوی نمک‌های تک ظرفیتی آلجینات و پلی‌یورتان دیسپرس شده در آب، در مدت زمان ۱۰-۱۸۰ دقیقه و دمای 50°C -۲۰ با یکدیگر مخلوط شدند تا آلیاژهایی با مقادیر متفاوت از هر دو پلیمر حاصل شود. شناسایی و بررسی ساختار شیمیایی و خواص مکانیکی- حرارتی پلیمر و آلیاژ تهیه شده به کمک روش‌های طیف سنجی مادون قرمز FTIR، رزونانس مغناطیسی هسته $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ و روش‌های حرارتی و مکانیکی DSC، DMTA و TGA مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی ریخت‌شناسی (مورفولوژی) و ریزساختار حاصل از پلیمرهای سنتز شده توسط روش‌های دستگاهی Scanning Electronic Microscopy و energy dispersive spectroscopy X-ray (EDX) انجام شد. برای بررسی بهبود ابعاد و نحوه‌ی توزیع نانوذرات و حصول شرایط بهینه‌ی حرارتی و مکانیکی، عوامل مؤثر بر این خواص که در ذیل آمده است، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند: نوع پلی‌ال مورد استفاده (پلی‌اتر یا پلی‌استر)، نوع زنجیر افزاینده (دی‌ال یا دی-آمین)، دمای انجام واکنش در مراحل افزودن زنجیر افزاینده، عامل خنثی کننده و افزودن آب به سیستم پلیمری، دور همزن در طی مراحل افزودن زنجیر افزاینده و آب به سیستم، نسبت مولی مونومرهای مورد استفاده دیسپرسیون‌های پلی‌یورتانی، غلظت محلول آبی حاوی نمک آلجینات، نسبت هر یک از اجزای مورد استفاده در کامپوزیت نهایی، حلال مورد استفاده در مرحله‌ی تهیه‌ی نانو کامپوزیت، روش، دما و مدت زمان خشک کردن کامپوزیت.

در جدول زیر فرمولاسیون برخی از آزمایش‌ها و تأثیر جرم مولکولی نمک آلجینات بر شکل نانوذرات آمده است.

Run	پلی ال	MW of alginate (x ۱۰۰۰)	میزان آلجینات (%)	شکل نانوذرات	T _g
۱	پلی‌اتر	۵-۱۰	۵	کروی	۲۸
۲	پلی‌اتر	۳۰-۴۰	۵	میله‌ای	۳۰
۳	پلی‌اتر	۵-۴۰	۵	کروی-میله‌ای	۳۰
۴	پلی‌اتر	۵-۴۰	۲	کروی-میله‌ای	۲۹

ز) بیان واضح و دقیق مزایای اختراع ادعایی.

با توجه به مطالعات صورت گرفته، تمامی مراحل انجام گرفته در این اختراع، از مزایا و بررسی‌های جدید در این حوزه محسوب می‌گردد. مهم‌ترین این مزایا به شرح زیر می‌باشد:

تهیه‌ی نانوذرات نمک‌های تک ظرفیتی آلجینات برای نخستین بار در این اختراع، بررسی نقش جرم مولکولی نمک آلجینات در مورفولوژی نانوذرات، تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های امتزاج‌پذیر از دو جزء امتزاج ناپذیر پلی‌یورتان و آلجینات، نسبت سطح به حجم بسیار بیشتر نانوذرات تهیه شده نسبت به حالت توده‌ی آلجینات و بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات آلجینات در بستر پلی‌یورتان به روش‌های میکروسکوپی، پایه آبی بودن و زیست سازگاری هر کدام از پلیمرهای مذکور

ح (ذکر صریح کاربرد.

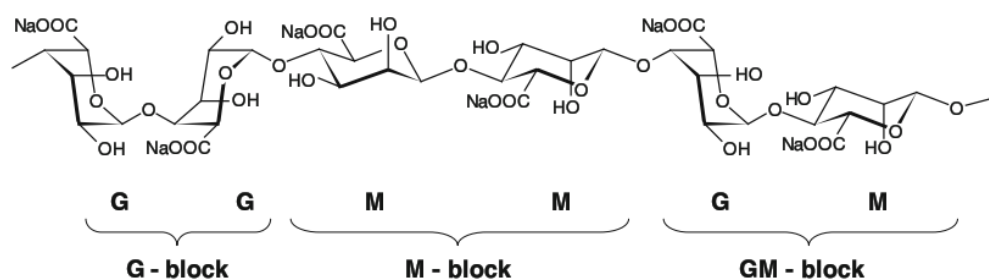
ویژگی‌های جالب هر کدام از پلیمرهای پلی‌یورتان و آلجینات موجب می‌شود که کامپوزیت حاصل از پلیمرهای مذکور، کاربردهای جدیدی در صنایع مختلف داشته باشند. امکان جذب مؤثرتر آلاینده‌های رنگی و فلزی به دلیل ابعاد نانو و نسبت سطح به حجم بسیار بیشتر نانوذرات، تهیه‌ی فیلترهای جاذب در صنایع مختلف، امکان تهیه‌ی زخم‌پوش با توجه به بهبود خواص آبدوستی نانوکامپوزیت مورد ادعا و امکان به دام اندازی مؤثر انواع میکرو ارگانیسم‌ها و مواد شیمیایی

ط (توضیح حداقل یک روش اجرایی برای به کارگیری اختراع.

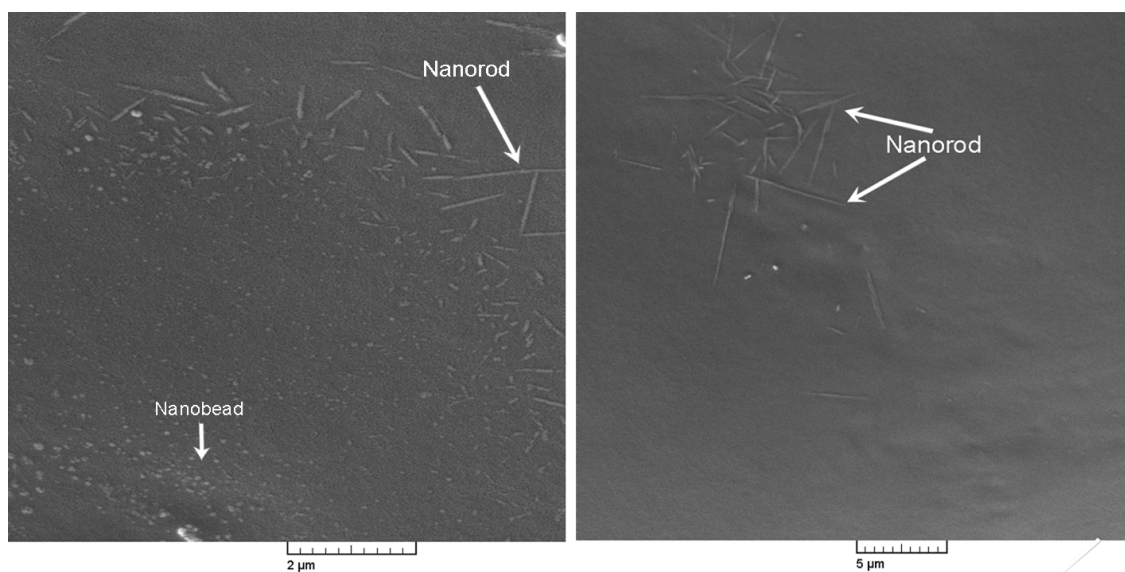
این اختراع مبتنی بر دو مرحله و شامل مراحل تهیه‌ی پلی‌یورتان و نانوکامپوزیت بر پایه‌ی آلجینات می‌باشد. برای تهیه‌ی پلی‌یورتان مورد نظر، در ابتدا ۳۰ g پلی‌ال به داخل راکتور تزریق شد. جهت تهیه‌ی پیش‌پلیمر مختوم به گروه‌های NCO، مقدار ۲۲ g ترکیب دی‌ایزوسیاناتی به راکتور در حال هم خوردن اضافه شد. در مرحله‌ی بعد، ۳/۵ g عامل آب‌دوست به سیستم اضافه گشت. سپس گروه‌های آمینی توسط اسید دلخواه خنثی شدند. در مرحله‌ی افزودن زنجیر افزاینده، ۲/۵ g ترکیب دی‌آمینی به مخلوط در حال هم خوردن اضافه شد. پس از گذشت زمان ۱۰-۱ دقیقه، در دوره‌های متوسط همزن، مقدار مورد نیاز آب دیونیزه به این سیستم اضافه گشت تا یک دیسپرسیون پایدار با مقدار جامد دلخواه حاصل گردد. در مرحله‌ی دوم، در حضور حلال‌های متداول حاوی اتم‌های هالوژن، مقدار ۶/۵ g از محلول حاوی پلیمر سدیم آلجینات به پلی‌یورتان دیسپرس شده، در مدت زمان ۱۵ دقیقه اضافه گشت تا کامپوزیت‌هایی با مقدار ۱۰٪ آلجینات حاصل شود.

و (توضیح اشکال، نقشه و نمودارها

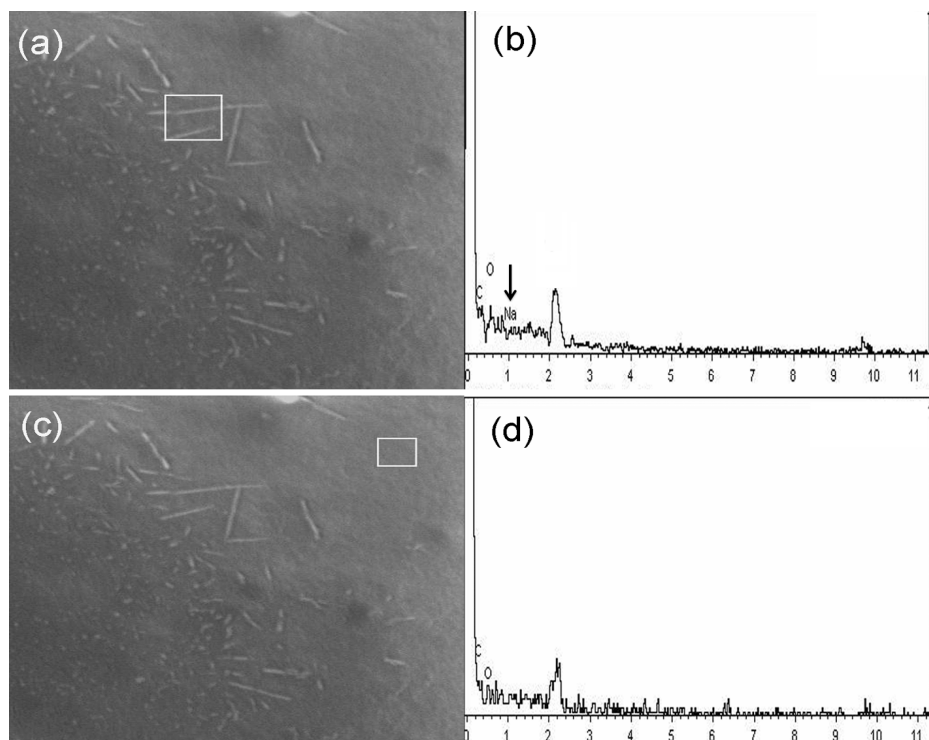
شکل‌های مربوط به ساختار آلجینات، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات پخش شده در ماتریس پلی‌یورتانی و سایر تست‌های مربوط به شناسایی نانوکامپوزیت مورد ادعا در زیر آمده است.



شکل ۱. ساختار شیمیایی پلی‌آنیون آلجینات



شکل ۲. نانوذرات سدیم آلجینات در ماتریس پلیمر پلی‌یورتان حاصل از، (الف) آلجینات با جرم مولکولی ۴۰,۰۰۰ - ۵۰,۰۰۰ و (ب) آلجینات با جرم مولکولی ۳۰,۰۰۰ - ۴۰,۰۰۰



شکل ۳. اثبات حضور نانوذرات سدیم آلجینات در ماتریس پلیمر پلی یورتان با روش EDX

۳- نتایج

- (۱) نتایج حاصله از دستگاه FTIR وجود نوارهای جذبی محصولات پلی یورتانی و نانوکامپوزیت نهایی را به خوبی به اثبات رسانید.
- (۲) نتایج حاصله از روش DMTA، با توجه به وجود یک پیک مشخصه که نشان دهنده‌ی دمای انتقال نانوکامپوزیت است، امتزاج پذیری دو جزء پلیمری را نشان داد.
- (۳) شناسایی ساختار پلی یورتان و نانوکامپوزیت سنتز شده به کمک پیک‌های مربوط به گروه‌های یورتانی حاصل از روش‌های طیف‌سنجی ^1H NMR و ^{13}C NMR انجام گشت.
- (۴) بهبود خواص حرارتی نانوکامپوزیت تهیه شده نسبت به بستر پلی یورتانی با روش‌های TGA و DSC مورد بررسی قرار گرفت.
- (۵) تصاویر حاصل از روش SEM علاوه بر به تصویر کشیدن مورفولوژی کلی نانوذرات در بستر پلی یورتانی، به وضوح توزیع نانوذرات آلجینات را که به اشکال کروی و میله‌ای بودند را نمایش دادند.

۴- خلاصه‌ای از توصیف اختراع؛

در این اختراع، در مرحله‌ی اول به منظور تهیه‌ی پلی‌یورتان پایه آبی، در ابتدا مقادیر معینی از پلی‌ال و دی-ایزوسیانات به ظرف واکنش اضافه شدند. پس از اطمینان از حصول پیش‌پلیمر با گروه‌های انتهایی ایزوسیانات، محلول مونومر آب‌دوست در حلال قطبی آپروتیک به پیش‌پلیمر تهیه شده افزوده شد. در مرحله‌ی بعد عامل زنجیر و عامل خنثی‌کننده‌ی گروه‌های عاملی موجود در زنجیر افزاینده به مخلوط در حال هم خوردن اضافه شد. در نهایت یک دیسپرسیون پایدار با درصد جامد معین از طریق افزودن حجم معینی از حلال آب به سیستم حاصل گشت. در مرحله‌ی دوم، در حضور حلال‌های متداول آلی، مقادیر مشخصی از محلول‌های حاوی نمک‌های تک ظرفیتی آلجینات و پلی‌یورتان دیسپرس شده در آب با یکدیگر مخلوط شدند تا کامپوزیت‌هایی با مقادیر متفاوت از هر دو پلیمر حاصل شود.