

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235909**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404982**

(22) Data zgłoszenia: **05.08.2013**

(51) Int.Cl.

B22F 9/24 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(54)

Sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek selenu albo ceru

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.02.2015 BUP 04/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

16.11.2020 WUP 18/20

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARCIN BANACH, Pałecznica, PL
JOLANTA PULIT, Alwernia, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Krekora

PL 235909 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zawiesiny nanocząsteczkowego selenu albo ceru oraz zawiesina otrzymana tym sposobem.

Selen i cer występujące w postaci nanometrycznej charakteryzują się unikalnymi właściwościami biobójczymi. Są efektywnym czynnikiem zapobiegającym rozwojowi bakterii, wirusów i grzybów. Dzięki swoim dezynfekcyjnym właściwościom, stanowią cenny dodatek do półproduktów stosowanych w różnych dziedzinach nauki i przemysłu, gdzie skuteczność biobójcza jest szczególnie pożądana.

Nanocząsteczki wytwarzane są zazwyczaj drogą redukcji chemicznej. Jest to najczęściej wybierana metoda, gdyż charakteryzują ją wysoka wydajność reakcji, niskie koszty i łatwość przeniesienia skali z laboratoryjnej na półtechniczną i techniczną.

Proces przebiega najczęściej w fazie wodnej i realizowany jest poprzez redukcję jonów za pomocą czynnika redukującego, który jednocześnie, oddając elektrony, utlenia się. Powstające zarodki przeciwstawiają się ruchom Browna i ulegają koalescencji. Aby zapobiec dalszej ich aglomeracji do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się substancję stabilizującą układ nanometryczny. Dzięki adsorpcji stabilizatora na powierzchni nanocząstek zwiększa się wartość potencjału elektrokinetycznego powstającego na granicy faz ciała stałe-ośrodek dyspergujący, gdyż substancja stabilizująca niosąc ze sobą ładunek, powoduje zwiększenie odpychania się nanomolekuł. Odpowiedni wybór dyspergatora daje możliwość manipulowania wielkością otrzymanych nanocząstek. Najczęściej stosowanymi dyspergatorami są związki powierzchniowo czynne lub substancje polimerowe. Ich używanie nie jest jednak całkowicie bezpieczne dla środowiska naturalnego, gdyż przeważnie wybierany jest dodecylosiarczan sodu, który może gromadzić się w środowisku i zanieczyszczać go związkami siarki lub poliwinylpirolidon, którego nieprzereagowane mery (winylopirolidon) mają charakter kancerogenny.

Patent US8445026 ujawnia sposób otrzymywania stabilnej formy nanocząstek selenu na drodze reakcji red-ox w temperaturze do 100°C w obecności substancji polimerowej jako czynnika stabilizującego. Autorzy podają, że udało się otrzymać nanocząstki selenu o rozmiarze do 300 nm, które wykazywały aktywność antymikrobiologiczną.

Znane są nieliczne sposoby otrzymywania ceru w postaci nanokrystalicznej. W zgłoszeniu WO2013020351 opisana jest pasta polerująca, której głównym składnikiem ściernym jest nanometryczny tlenek ceru o rozmiarach cząstek od 60 do 200 nm. Autorzy podają, iż dzięki zastosowaniu nanometrycznego tlenku ceru, procesy chemiczno-mechanicznej planaryzacji powierzchni przebiegają efektywniej, wypolerowana powierzchnia jest trwalsza.

Z kolei w zgłoszeniu patentowym US2013197107 opisano sposób otrzymywania zasadniczo niepolarniej dyspersji domieszkowanego albo niedomieszkowanego tlenku ceru. Nanocząsteczki uwodnionego koloidu tlenku ceru są przenoszone do zasadniczo niepolarnego płynu zawierającego co najmniej jeden materiał amifilowy, co najmniej jeden niepolarny rozpuszczalnik i co najmniej jeden aktywator eteroglikolowy. Transfer nanocząstek osiąga się poprzez zmieszanie uwodnionych i zasadniczo niepolarnych materiałów, uformowanie emulsji, po czym następuje oddzielenie faz, na pozostałą polarną fazę płynną i zasadniczo niepolarną organiczną fazę koloidową, którą następnie się zbiera. Aktywator służy do przyśpieszenia transferu nanocząstek do fazy niskopolarnej. Aktywator przyśpiesza oddzielenie faz i zapewnia lepszą stabilność koloidową ostatecznej zasadniczo niepolarniej koloidowej zawiesiny. Co ważne, aktywator eteroglikolowy pozwala na obniżenie temperatury koniecznej do oddzielenia faz i zwiększa wydajność procesu.

Ze zgłoszenia patentowego US2010251856 znany jest sposób otrzymywania nanocząstek metalu i tlenku metalu przy zastosowaniu hydrolizowalnej galotaniń, takiej jak kwas garbnikowy, w celu redukcji związku będącego prekursorem metalu i działania jako stabilizator powstałych nanocząstek. Kontrolując stosunek molowy hydrolizowalnej galotanińy do prekursora metalu lub początkowego pH odczynników uzyskuje się kontrolę nad rozmiarem i polidispersyjnością powstałych nanocząstek. Kontrolując dodawanie prekursora metalu do roztworu hydrolizowalnej galotanińy uzyskuje się nanocząsteczki o średnicy od 1 nm do 40 nm, o niskiej polidispersyjności. Proces jest prowadzony w temperaturze pokojowej.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest otrzymanie stabilnej zawiesiny selenu albo ceru w drodze redukcji chemicznej przy zastosowaniu substancji przyjaznych dla środowiska.

Sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek selenu albo ceru według wynalazku charakteryzuje się tym, że wodny roztwór chlorku selenu albo chlorku ceru będących źródłem jonów selenu albo ceru w stężeniu od 10 do 1000 mg/dm³ miesza się z wodnym roztworem związku posiadającego zarówno

właściwości redukujące i stabilizujące, którym jest wodny roztwór kwasu taninowego, w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów selenu albo ceru od 0,1:1 do 2:1, ustala się pH od 7 do 14, a następnie taką mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 20°C do 200°C i utrzymuje w tej temperaturze od 1 minuty do 15 minut, przy czym proces prowadzi się w zamkniętym naczyniu w reaktorze ciśnieniowym pod ciśnieniem od 0,98 do 10 bar.

Korzystnie pH ustala się przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu.

Korzystnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury powyżej 100°C.

Sposób polega na przeprowadzeniu następujących etapów: (1) zmieszanie wodnego roztworu kwasu taninowego z wodnym roztworem chlorku selenu lub chlorku ceru, (2) wyrównanie parametrów tak otrzymanej mieszaniny do pożądanej wartości pH (3) dalsze mieszanie mieszaniny w zadanej temperaturze przez określony czas.

W proponowanej technologii źródłem selenu albo ceru są odpowiednio chlorek selenu (IV) albo chlorek ceru (III). Jako substancję, która jednocześnie redukuje jony i stabilizuje układ nanometryczny zastosowano kwas taninowy. Należy on do grupy polifenoli. Dzięki obecności w swojej cząsteczce wielu grup hydroksylowych może być stosowany jako donor elektronów, a wielkocząsteczkowa budowa związku umożliwia efektywną stabilizację powstałych aglomeratów nanocząstek. Proces prowadzi się w temperaturze od 20 do 200°C. W przypadku zastosowania zamkniętego naczynia reakcyjnego reaktora ciśnieniowego, w temperaturze przekraczającej 100°C następuje wzrost ciśnienia układu reakcyjnego.

Innowacją w wynalazku jest również użycie przyjaznych dla środowiska odczynników. Dzięki zastosowaniu kwasu taninowego pełniącego podwójną rolę (redukująco-stabilizującą), założenie to jest spełnione, gdyż kwas taninowy należy do polifenoli naturalnie występujących w niektórych roślinach. Ponadto obecność kwasu taninowego w zawieszynie sprawia, że może być ona wykorzystana w celach leczniczych. Na przykład w zgłoszeniu patentowym EP1545429 opisana jest metoda otrzymywania maści mającej zastosowanie w leczeniu stanów patologicznych w skórze właściwej ludzi i zwierząt. Jednym ze składników maści jest kwas taninowy, który posiada właściwości łagodzące zmiany chorobowe. Z kolei zgłoszenie patentowe WO1999055307 podaje sposób leczenia zmian skórnych poprzez traktowanie ich kompozytem zawierającym rozpuszczalne w wodzie kwasy organiczne, m.in. kwas taninowy. Substancje czynne zawarte są w hydrofobowej kapsule, z której pod wpływem środowiska wodnego mogą migrować w głąb rany.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

P r z y k ł a d 1

Do 180 cm³ wodnego roztworu chlorku selenu o stężeniu 0,0070 mol/dm³ dodano mieszając 20 cm³ wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu 0,0190 mol/dm³ i następnie, przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm³ ustalono pH mieszaniny 14. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu reaktora ciśnieniowego ogrzano do temperatury 120°C i utrzymywano w niej przez 10 minut. Po osiągnięciu zadanej temperatury, ciśnienie wynosiło 1 bar. Otrzymano zawieszinę selenu w stężeniu 500 ppm o średnim rozmiarze cząstek 147 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -14,2$ mV.

P r z y k ł a d 2

Do 180 cm³ wodnego roztworu chlorku selenu o stężeniu 0,0042 mol/dm³ dodano mieszając 20 cm³ wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu 0,0190 mol/dm³ i następnie, przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm³ ustalono pH mieszaniny 12. Mieszanie prowadzono w naczyniu otwartym w temperaturze 20°C przez 5 minut. Otrzymano zawieszinę selenu w stężeniu 300 ppm o średnim rozmiarze cząstek 72 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -28,7$ mV.

P r z y k ł a d 3

Do 180 cm³ wodnego roztworu chlorku ceru o stężeniu 0,0040 mol/dm³ dodano mieszając 20 cm³ wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu 0,0285 mol/dm³ i następnie, przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm³ ustalono pH mieszaniny 14. Mieszaninę znajdującą się w zamkniętym naczyniu reaktora ciśnieniowego ogrzano do temperatury 120°C i utrzymywano w niej przez 10 minut. Po osiągnięciu zadanej temperatury, ciśnienie mieszaniny wynosiło 1 bar. Otrzymano zawieszinę ceru w stężeniu 500 ppm o średnich rozmiarach cząstek 198 nm (92,2%) oraz 37 nm (7,8%) i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -33,3$ mV.

P r z y k ł a d 4

Do 90 cm³ wodnego roztworu chlorku ceru o stężeniu 0,0040 mol/dm³ dodano mieszając 1 cm³ wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu 0,0285 mol/dm³ i następnie, przy pomocy wodnego

roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 ustalono pH mieszaniny 14. Mieszanie prowadzono w naczyniu otwartym w temperaturze 20°C przez 5 minut. Otrzymano zawiesinę ceru w stężeniu 500 ppm o rozmiarze cząstek 210 nm i potencjale elektrokinetycznym $\zeta = -35,8 \text{ mV}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek selenu albo ceru, **znamienny tym**, że wodny roztwór chlorku selenu albo chlorku ceru będących źródłem jonów selenu albo ceru w stężeniu od 10 do 1000 mg/dm^3 miesza się z wodnym roztworem związku posiadającego zarówno właściwości redukujące i stabilizujące, którym jest wodny roztwór kwasu taninowego, w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów selenu albo ceru od 0,1:1 do 2:1, ustala się pH od 7 do 14, a następnie taką mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 20°C do 200°C i utrzymuje w tej temperaturze od 1 minuty do 15 minut, przy czym proces prowadzi się w zamkniętym naczyniu w reaktorze ciśnieniowym pod ciśnieniem od 0,98 do 10 bar.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pH ustala się przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku sodu.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że mieszaninę ogrzewa się do temperatury powyżej 100°C .