

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **233766**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415376**

(22) Data zgłoszenia: **17.12.2015**

(51) Int.Cl.

**C03C 4/00 (2006.01)**

**C03C 3/062 (2006.01)**

**C05D 9/00 (2006.01)**

**C05D 11/00 (2006.01)**

(54)

**Sposób otrzymywania mikro lub nanomateriałów szklistych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**19.06.2017 BUP 13/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**29.11.2019 WUP 11/19**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARCIN BANACH, Górka Stogniowska, PL  
PAWEŁ STAROŃ, Kraków, PL  
JOLANTA PULIT-PROCIAK, Kraków, PL  
ANITA STAROŃ, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Magdalena Krekora**

**PL 233766 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mikro lub nanomateriałów szklistych zawierających  $\text{SiO}_2$  w ilości 20–30% mol.,  $\text{MgO}$  w ilości 5–15% mol.,  $\text{P}_2\text{O}_5$  w ilości 15–20% mol.,  $\text{CaO}$  w ilości 20–35% mol.,  $\text{K}_2\text{O}$  w ilości 5–10% mol. posiadających właściwości nawozowe.

W celu podniesienia jakości plonów oraz zwiększenia ich ilości, stosuje się różnorodne zabiegi agrotechniczne mające na celu pielęgnację roślin. Wśród nich wyróżnia się nawożenie, nawadnianie, przycinanie, ochronę przed szkodnikami itp. Rozwój roślin można zintensyfikować im poprzez dostarczanie im mikro- i makroelementów. Substancje stanowiące ich źródło mogą być zawarte w rozmaitych produktach, które rozróżnia chemizm substancji czynnych, mechanizm działania, postać, w jakiej występują, efektywność działania itp. Znikoma rozpuszczalność szkieł nawozowych w wodzie daje im niewątpliwą przewagę nad stosowanymi powszechnie nawozami tradycyjnymi. Słaba rozpuszczalność hamuje możliwość przenawożenia gleby oraz wymycia składników odżywczych, co może następować w wyniku erozji wodnej. Wymyte substancje mogą następnie akumulować się w wodach gruntowych stanowiąc ich zanieczyszczenie. Szklą nawozowe są rozpuszczalne w związkach organicznych, w szczególności kwasach organicznych, wytwarzanych przez systemy korzeniowe roślin. Dzięki temu, substancje czynne są powoli uwalniane z preparatu, a następnie wchłaniane przez roślinę z szybkością odpowiednią dla danego etapu jej wzrostu. Zaletą stosowania szkieł nawozowych jest również fakt, iż po zasileniu rośliny, pozostała część preparatu nie zaburza równowagi biogeochemicznej środowiska. Produkty te mogą więc być z powodzeniem stosowane tam, gdzie rzadko stosuje się zabiegi agrotechniczne.

Wewnętrzna struktura szkieł nawozowych oparta jest na szkielecie zbudowanym ze spolimeryzowanego tlenku krzemu ( $\text{SiO}_2$ ). Dzięki temu preparat charakteryzuje się wysoką odpornością termiczną oraz wytrzymałością na działanie wody. W wyniku wprowadzenia dodatków w postaci tlenków następuje modyfikacja konstrukcji, przez co produkt zyskuje nowe właściwości. Tlenek magnezu wykazuje silne powinowactwo do łączenia się z tlenkiem krzemu i tlenkiem fosforu. Zwiększenie zawartości magnezu i fosforu w szkłe nawozowym powoduje zwiększoną jego rozpuszczalność w roztworach kwasów organicznych, co intensyfikuje przyswajalność składników odżywczych przez roślinę. Wapń łączy się z tlenkiem fosforu, a wytworzone fosforany wapnia charakteryzują się słabszą rozpuszczalnością w porównaniu z fosforanami magnezu. W wyniku połączenia się tlenku potasu ze szkieletem krzemionkowym następuje jego depolimeryzacja, przez co wytrzymałość preparatu zmniejsza się, a rozpuszczalność wzrasta. W związku z tym zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{K}_2\text{O}$  może być zmieniana w szerokim zakresie.

Znane jest, na przykład z opisu patentowego CN101863698 szkło nawozowe oraz sposób jego otrzymywania. Preparat charakteryzuje się powolnym uwalnianiem substancji czynnych. Kompozycja zawiera 30–50% mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 15–45% mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5–30% mol.  $\text{K}_2\text{O}$ , 1–20% mol.  $\text{CaO}$ , 1–20% mol.  $\text{MgO}$ , 1–10% mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1–10% mol.  $\text{CuO}$  oraz 1–10% mol.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Przygotowanie szkła nawozowego według wynalazku przebiega poprzez mieszanie prekursorów, ich wspólne stapianie, odlewanie i chłodzenie. Następnie produkt mieli się w młynie kulowym w wyniku czego otrzymuje się jego postać proszkową. Autorzy podają, iż zaletą produktu jest jego wysoka wydajność, długotrwała skuteczność, wygodna aplikacja, przechowywanie i transport.

Autorzy opisu patentowego CN1051344A podają sposób wytwarzania szkieł nawozowych, których skład oparty jest na krzemianie fosforu wzbogaconym pierwiastkami ziem rzadkich. Metoda polega na dokładnym wymieszaniu prekursorów i ogrzewaniu ich w temperaturze 1300–1400°C w czasie nie przekraczającym 3 godzin. Następnie stopione szkło ochładza się gwałtownie, po czym produkt rozdrabnia się mechanicznie. Autorzy podają, iż preparat może być stosowany w uprawach grzybów, ogórków, róż, jabłek, bakłażanów lub winogron. Zaletą wytworzonych szkieł jest długi okres przydatności do stosowania.

Znana jest na przykład z opisu patentowego CN1078711A kompozycja szkła nawozowego zawierająca  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$ . Sposób jej przygotowania polega na starannym wymieszaniu prekursorów i późniejszym ich stapianiu w temperaturze 1100–1280°C. Następnie produkt jest ochładzany i mielony do postaci proszkowej. Według autorów preparat dostarcza składników odżywczych niezbędnych do efektywnej pielęgnacji roślin.

Przedmiotem wynalazku opisanego w opisie patentowym CN1373998A jest szkło nawozowe o właściwościach antyseptycznych, występujące w postaci pelletu, z którego stopniowo uwalniane są składniki odżywcze. Kompozycja zawiera  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz co najmniej jeden z tlenków miedzi, magnezu, cynku, sodu lub potasu, a także co najmniej jedną z substancji funkcjonalnych, którymi mogą

być  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  lub  $\text{CuO}$ . Otrzymywanie preparatu polega na wymieszaniu surowców i następnym ich ogrzewaniu w temperaturze  $900\text{--}1350^\circ\text{C}$  w czasie  $1\text{--}2$  godzin. Po ochłodzeniu szkło rozdrabnia się, w wyniku czego uzyskuje się cząstki o rozmiarze  $< 600\ \mu\text{m}$ . Autorzy podają, iż szkło nawozowe według wynalazku może być stosowane w uprawie roślin i charakteryzuje się przedłużonym uwalnianiem substancji odżywczych, a także dobrymi właściwościami antybakteryjnymi.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest opracowanie metody hydrotermalnej otrzymywania mikro lub nanocząstkowych materiałów szklitych o kontrolowanych rozmiarach cząstek i tym samym charakteryzujących się oczekiwanymi i kontrolowanymi właściwościami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi.

Sposób otrzymywania mikro lub nanomateriałów szklitych zawierających  $\text{SiO}_2$  w ilości  $20\text{--}30\%$  mol.,  $\text{MgO}$  w ilości  $5\text{--}15\%$  mol.,  $\text{P}_2\text{O}_5$  w ilości  $15\text{--}20\%$  mol.,  $\text{CaO}$  w ilości  $20\text{--}35\%$  mol.,  $\text{K}_2\text{O}$  w ilości  $5\text{--}10\%$  mol., według wynalazku charakteryzuje się tym, że w warunkach ciągłego mieszania do tetraetoksylanu (TEOS) wprowadza się alkohol etylowy, a następnie dodaje się wody i po dokładnym wymieszaniu dodaje się wodny roztwór amoniaku, po czym do układu wprowadza się prekursor tlenku magnezu w postaci stałej, a po dokładnym wymieszaniu dodaje się prekursor tlenku potasu w postaci stałej, po dokładnym wymieszaniu źródło tlenku fosforu (V) w postaci stałej oraz po dokładnym wymieszaniu dodaje się prekursor tlenku wapnia, po czym całość poddaje się intensywnemu mieszaniu, a następnie mieszaninę poddaje się procesowi hydrotermalnemu pod ciśnieniem od 1 do 40 barów w temperaturze maksymalnej od  $150$  do  $250^\circ\text{C}$  w polu promieniowania mikrofalowego o mocy mikrofal od  $250$  do  $350\text{W}$  albo z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego, po czym otrzymany produkt suszy się.

Prekursorem  $\text{MgO}$  jest sześciowodny chlorek magnezu ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), jako źródło fosforu stosuje się wodorofosforan dipotasu ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) i diwodorofosforan amonu ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), prekursorem tlenku potasu jest wodorofosforan dipotasu ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), a prekursorem tlenku wapnia jest chlorek wapnia ( $\text{CaCl}_2$ ).

Stosunek molowy alkoholu etylowego do tetraetoksylanu wynosi od  $4:1$  do  $8:1$ .

Stosunek objętościowy wody do TEOS wynosi od  $5:1$  do  $20:1$ .

W sposobie stosuje się wodny roztwór amoniaku o stężeniu od  $15$  do  $25\%$ .

Po dodaniu roztworu amoniaku pH mieszaniny wynosi od  $9$  do  $12$ .

Całość procesu prowadzi się w zamkniętym naczyniu w reaktorze ciśnieniowym.

Proces hydrotermalny prowadzi się w polu promieniowania mikrofalowego w ciśnieniowym reaktorze mikrofalowym albo w reaktorze ciśnieniowym z ogrzewaniem konwencjonalnym.

Proces hydrotermalny w temperaturze maksymalnej prowadzi się od  $5$  do  $60$  minut.

Synteza hydrotermalna umożliwia kontrolę rozmiarów krystalitów oraz ich morfologii, a także zapewnia niski stopień zaglomerowania cząstek. Właściwości materiałów otrzymanych metodą hydrotermalną są kontrolowane w szerokim zakresie za pomocą parametrów termodynamicznych (t.j. temperatura syntezy, ciśnienie, stężenie prekursorów i dodatków), a także innych parametrów procesu (np. szybkość mieszania roztworu).

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

#### Przykład 1

W warunkach ciągłego mieszania do  $6,7\ \text{cm}^3$  tetraetoksylanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu  $96\%$ , w ilości  $10\ \text{cm}^3$ . Następnie, do mieszaniny dodano  $70\ \text{cm}^3$  wody oraz wodny roztwór amoniaku o stężeniu  $25\%$  do uzyskania pH mieszaniny  $10,5$ . Następnie do układu wprowadzono  $3,05\ \text{g}$  prekursora tlenku magnezu w postaci  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Po dokładnym wymieszaniu dodano  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  w ilości  $1,14\ \text{g}$ , będącego prekursorem tlenku potasu oraz fosforu. Po dokładnym wymieszaniu do układu wprowadzono  $4,03\ \text{g}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  jako prekursora tlenku fosforu. Następnie dodano  $3,33\ \text{g}$   $\text{CaCl}_2$  oraz poddano intensywnemu mieszaniu. Otrzymaną mieszaninę w zamkniętym naczyniu teflonowym poddano działaniu promieniowania mikrofalowego w czasie  $5\ \text{min}$  przy mocy mikrofal  $350\ \text{W}$ , do uzyskania temperatury  $240^\circ\text{C}$  i ciśnienia  $25\ \text{bar}$ ów. Produkt wysuszone w  $70^\circ\text{C}$ . Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym:  $30\% \text{SiO}_2 - 15\% \text{MgO} - 20\% \text{P}_2\text{O}_5 - 30\% \text{CaO} - 5\% \text{K}_2\text{O}$ . Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od  $80$  do  $400\ \text{nm}$ .

#### Przykład 2

W warunkach ciągłego mieszania do  $5,6\ \text{cm}^3$  tetraetoksylanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu  $96\%$ , w ilości  $10\ \text{cm}^3$ . Następnie, do mieszaniny dodano  $80\ \text{cm}^3$  wody oraz wodny roztwór amoniaku o stężeniu  $25\%$  do uzyskania pH mieszaniny  $11$ . Następnie do układu wprowadzono  $3,05\ \text{g}$  prekursora tlenku magnezu w postaci  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Po dokładnym wymieszaniu dodano  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  w ilości  $1,6\ \text{g}$ . Po dokładnym wymieszaniu do układu wprowadzono  $3,8\ \text{g}$

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Następnie dodano 3,66 g  $\text{CaCl}_2$  oraz poddano intensywnemu mieszaniu. Otrzymaną mieszaninę poddano działaniu promieniowania mikrofalowego w czasie 15 min przy mocy mikrofal 300 W, do uzyskania temperatury  $220^\circ\text{C}$  i ciśnienia 20 barów. Produkt wysuszono w  $100^\circ\text{C}$ . Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym: 25%  $\text{SiO}_2$  – 15%  $\text{MgO}$  – 20%  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 33%  $\text{CaO}$  – 7%  $\text{K}_2\text{O}$ . Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 70 do 350 nm.

#### Przykład 3

W warunkach ciągłego mieszania do  $15,6\text{ cm}^3$  tetraetoksylanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu 96%, w ilości  $25\text{ cm}^3$ . Następnie do mieszaniny dodano  $175\text{ cm}^3$  wody oraz wodny roztwór amoniaku o stężeniu 25% do uzyskania pH mieszaniny 11. Następnie do układu wprowadzono 7,6 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Po dokładnym wymieszaniu dodano 4 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Po dokładnym wymieszaniu do układu wprowadzono 9,5 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  jako prekursora tlenku fosforu. Następnie dodano 8,3 g  $\text{CaCl}_2$  oraz poddano intensywnemu mieszaniu. Otrzymaną mieszaninę poddano procesowi hydrotermalnemu w reaktorze ciśnieniowym ogrzewanym konwencjonalnie do temperatury  $240^\circ\text{C}$ . Proces prowadzono przez 30 min. Układ osiągnął ciśnienie 18 barów. Produkt wysuszono w  $70^\circ\text{C}$ . Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym: 28%  $\text{SiO}_2$  – 15%  $\text{MgO}$  – 20%  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 30%  $\text{CaO}$  – 7%  $\text{K}_2\text{O}$ . Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 90 do 500 nm.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mikro lub nanomateriałów szklistych zawierających  $\text{SiO}_2$  w ilości 20–30% mol.,  $\text{MgO}$  w ilości 5–15% mol.,  $\text{P}_2\text{O}_5$  w ilości 15–20% mol.,  $\text{CaO}$  w ilości 20–35% mol.,  $\text{K}_2\text{O}$  w ilości 5–10% mol., **znamienny tym**, że w warunkach ciągłego mieszania do tetraetoksylanu (TEOS) wprowadza się alkohol etylowy, a następnie dodaje się wody i po dokładnym wymieszaniu dodaje się wodny roztwór amoniaku, po czym do układu wprowadza się prekursor tlenku magnezu w postaci stałej, a po dokładnym wymieszaniu dodaje się prekursor tlenku potasu w postaci stałej, po dokładnym wymieszaniu źródło tlenku fosforu (V) w postaci stałej oraz po dokładnym wymieszaniu dodaje się prekursor tlenku wapnia, po czym całość poddaje się intensywnemu mieszaniu, a następnie mieszaninę poddaje się procesowi hydrotermalnemu pod ciśnieniem od 1 do 40 barów w temperaturze maksymalnej od 150 do  $250^\circ\text{C}$  w polu promieniowania mikrofalowego o mocy mikrofal od 250 do 350W albo z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego, po czym otrzymany produkt suszy się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursorem  $\text{MgO}$  jest sześciowodny chlorek magnezu ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), jako źródło fosforu stosuje się wodorofosforan dipotasu ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) i diwodorofosforan amonu ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), prekursorem tlenku potasu jest wodorofosforan dipotasu ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), a prekursorem tlenku wapnia jest chlorek wapnia ( $\text{CaCl}_2$ ).
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosunek molowy alkoholu etylowego do tetraetoksylanu wynosi od 4:1 do 8:1.
4. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że stosunek objętościowy wody do TEOS wynosi od 5:1 do 20:1.
5. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór amoniaku o stężeniu od 15 do 25%.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że pH mieszaniny po dodaniu roztworu amoniaku wynosi od 9 do 12.
7. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że całość procesu prowadzi się w zamkniętym naczyniu w reaktorze ciśnieniowym.
8. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że proces hydrotermalny prowadzi się w polu promieniowania mikrofalowego w ciśnieniowym reaktorze mikrofalowym albo w reaktorze ciśnieniowym z ogrzewaniem konwencjonalnym.
9. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że proces hydrotermalny w temperaturze maksymalnej prowadzi się od 5 do 60 minut.