RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233764**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415031**

(22) Data zgłoszenia: **30.11.2015**

(51) Int.Cl.
C03C 4/00 (2006.01)
C03C 3/062 (2006.01)
C05D 9/00 (2006.01)
C05D 11/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania szklistych mikro lub nanomateriałów oraz szklisty mikro lub nanomateriał**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
05.06.2017 BUP 12/17

(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
JOLANTA PULIT-PROCIAK, Kraków, PL
PAWEŁ STAROŃ, Kraków, PL
ANITA STAROŃ, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Magdalena Krekora

PL 233764 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania szklistych mikro lub nanomateriałów zawierających SiO_2 w ilości 20–30% mol., MgO w ilości 5–15% mol., P_2O_5 w ilości 15–20% mol., CaO w ilości 20–35% mol., K_2O w ilości 5–10% mol. oraz szklisty mikro lub nanomateriał, otrzymany tym sposobem, posiadający właściwości nawozowe oraz przeciwgrzybicze, antymikrobiologiczne i antywirusowe.

Szkła nawozowe (nawozy w postaci szklistej), zawierają w swoim składzie tlenki pierwiastków stanowiących główne składniki pokarmowe dla roślin (P, K, Ca, Mg), a także dodatkowe mikroelementy (również w formie tlenkowej), np. Mn, Cu, B, Zn, Fe. Przykładem szkieł aktywnych chemicznie, są między innymi szkła krzemianowe (zawierające w swoim składzie SiO_2, MgO, P_2O_5, CaO, K_2O), które stosowane są jako nawozy mineralne, o kontrolowanej szybkości uwalniania składników odżywczych, w postaci form przyswajalnych dla roślin. Szkła nawozowe stosowane są przeważnie na podłoża ogrodnicze oraz tam, gdzie nie prowadzi się częstych zabiegów agrotechnicznych.

Z opisu patentowego PL185229B1 znane są szkła zawierające SiO_2, MgO, CaO, P_2O_5, K_2O, Fe_2O_3, Al_2O_3 oraz mikroelementy w postaci CuO, ZnO_2, B_2O_3, MoO_3, MnO_2, mogą stanowić przydatny nawóz doglebowy.

Dotychczasowa produkcja szkieł nawozowych wiąże się z koniecznością topienia zestawu surowcowego w temperaturze powyżej 1400°C. Technologia ta jest energochłonna i tym samym kosztowna. Ponadto nie umożliwia otrzymania mikro i nanoszkieł nawozowych.

Znany jest, na przykład, z opisu patentowego WO2007132497A3 skład kompozycji szkła nawozowego, zawierającej 2–45% wag. P_2O_5, 2–45% wag. K_2O oraz inne, drugorzędne składniki, takie jak Ca, Mg, S, Na. Autorzy podają również sposób jego wytwarzania. Otrzymane szkło posiada właściwości nawozowe i może stanowić składnik produktów pielęgnujących rośliny.

Autor patentu US4148623A opisał sposób wytwarzania szkła nawozowego charakteryzującego się kontrolowanym uwalnianiem azotu. Przygotowanie szkła polega na wspólnym stapianiu tlenoazotku fosforu, pięciotlenku fosforu, tlenków metali alkalicznych oraz tlenków metali grupy II i III. Po ochłodzeniu i zestaleniu, produkt mieli się na proszek, który w tej formie może być aplikowany. Autor podaje, iż przyswajalność azotu przez roślinę jest zwiększona dzięki jego rozproszeniu w matrycy szklanej.

W opisie patentowym US2988439A podano metodę otrzymywania potasowo-polifosforanowych szkieł o właściwościach nawozowych, które w swoim składzie zawierają głównie polifosforany metali alkalicznych oraz związki będące źródłem mikroelementów. Autor podaje, iż sól metalu alkalicznego w postaci stałej oraz inne związki mikroelementów dodaje się do roztworu kwasu fosforowego w takiej ilości, aby stosunek molowy metalu do fosforu mieścił się w zakresie od 0,25 do 2,5. Zawiesinę miesza się, ogrzewa do temperatury wrzenia i utrzymuje w niej przez ok. 2 godziny. Po tym czasie, otrzymany lepki materiał (powstały po częściowym odparowaniu wody) przenosi się do pieca i ogrzewa w temperaturze 800–1100°C w czasie do 3 godzin. Następnie produkt szybko się schładza, co powoduje zestalenie masy, po czym rozdrabnia się go do postaci proszku.

Z przytaczanego już opisu patentowego PL185229B1 znany jest sposób otrzymywania krzemianowego szkła nawozowego zawierającego MgO (15–30% mas.), P_2O_5 (0–25% mas.), K_2O (0–20% mas.), CaO (CaO/MgO < 0,8) oraz SiO_2 (15–30% mas.). Dodatkowo, w kompozycji mogą być zawarte mikroelementy i fungicydy, których łączna zawartość nie przekracza 10% mas. Autorzy podają, iż szkło otrzymuje się w wyniku stapiania w piecu wannowym odpowiednich ilości serpentynitu, apatytu, technicznego węglanu potasu oraz tlenków miedzi, cynku, molibdenu i manganu, a także kwasu borowego. Stapianie zachodzi w temperaturze 1420°C, po czym uzyskaną masę frytuje się i rozdrabnia do uziarnienia poniżej 0,3 mm. Wytworzony produkt można stosować jako nawóz doglebowy, szczególnie do upraw ogrodniczych, a także do pielęgnowania drzew iglastych, różaneczników, kwiatów doniczkowych lub w celu rekultywacji nieużytków.

Z opisu patentowego JPH07206566 znany jest antymikrobiologiczny proszek szklany zawierający jony metali takich jak srebro, cynk czy miedź, który miesza się z nawozami albo ziemią ogrodniczą.

Nieoczekiwanie okazało się, iż możliwe jest opracowanie bardzo prostej i energooszczędnej metody otrzymywania nawozów zamkniętych w szklanych matrycach, które dodatkowo mają właściwości antymikrobiologiczne i antywirusowe.

Sposób otrzymywania szklistych mikro lub nanomateriałów zawierających SiO_2 w ilości 20–30% mol., MgO w ilości 5–15% mol., P_2O_5 w ilości 15–20% mol., CaO w ilości 20–35% mol., K_2O w ilości 5–10% mol. według wynalazku charakteryzuje się tym, że w warunkach ciągłego mieszania

do tetraetoksysilanu (TEOS) wprowadza się alkohol etylowy, a następnie dodaje się wody oraz kwasu chlorowodorowego albo kwasu azotowego (V), po czym do układu wprowadza się prekursor tlenku magnezu w postaci stałej, a po dokładnym wymieszaniu dodaje się prekursor tlenku potasu, po dokładnym wymieszaniu dodaje się źródło tlenku fosforu (V) oraz po dokładnym wymieszaniu dodaje się prekursor tlenku wapnia albo w warunkach ciągłego mieszania i kontroli temperatury w zakresie od 20 do 90°C do układu dodaje się chlorek wapnia, następnie sześciowodny chlorek magnezu i w dalszej kolejności roztwór wodny chlorku potasu, a następnie fosforan trietylu albo roztwór wodny diwodorofosforanu (V) amonu, po czym dodaje się zawiesinę otrzymaną przez zmieszanie wodnego roztworu azotanu (V) srebra albo siarczanu miedzi z wodnym roztworem kwasu taninowego o stężeniu od $3 \cdot 10^{-4}$ do $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3, a następnie z roztworem wodnym wodorotlenku sodu i ustala się pH roztworu od 7 do 14, gdzie stężenie jonów srebra w roztworze wynosi od $1 \cdot 10^{-4}$ do $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3, a jonów miedzi od $2 \cdot 10^{-4}$ do $6 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3, a stosunek molowy kwasu taninowego do jonów metalu wynosi od 0,1:1,0 do 1,0:1,0, albo wprowadza się do kompozycji nanocząstki tlenków cynku, albo żelaza, albo miedzi, albo cyrkonu, albo nanocząstki nadtlenku wapnia, albo nadtlenku magnezu w formie proszkowej albo w zawiesinie w ilości od 0,5 do 5% masowych, a następnie całość poddaje się intensywnemu mieszaniu, przy czym cały proces prowadzi się w temperaturze od 20 do 90°C, a po zżelowaniu produkt suszy się w temperaturze od 20 do 110°C. Korzystnie do hydrolizy wykorzystuje się kwas chlorowodorowy albo kwas azotowy.

Prekursorem MgO jest sześciowodny chlorek magnezu ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), prekursorem tlenku potasu jest roztwór metanolanu potasu w glikolu etylenowym, źródłem tlenku fosforu (V) jest fosforan trietylu (TEP), a prekursorem tlenku wapnia jest roztwór metanolanu wapnia.

Stosunek masowy TEOS:$MgCl_2 \times 6H_2O$:TEP:$Ca(OCH_3)_2$:$KOCH_3$ wynosi od 1:0,16:0,87:0,32:0,11 do 1:0,73:1,75:0,86:0,34.

Stosunek masowy metanolanu wapnia do glikolu etylenowego wynosi od 0,04 do 0,08.

Stosunek masowy metanolanu potasu do glikolu etylenowego wynosi od 0,06 do 0,13.

Stosunek masowy TEOS:$MgCl_2 \times 6H_2O$:TEP:$CaCl_2$:KCl wynosi od 1:0,16:0,87:0,35:0,12 do 1:0,73:1,75:0,94:0,36.

Stosunek masowy TEOS:$MgCl_2 \times 6H_2O$:$NH_4H_2PO_4$:$CaCl_2$:KCl wynosi od 1:0,16:0,82:0,35:0,12 do 1:0,73:1,11:0,94:0,36.

Stężenie roztworu wodnego chlorku potasu wynosi od 20 do 40%.

Stężenie roztworu wodnego diwodorofosforanu (V) amonu wynosi od 20 do 30%.

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

Stosuje się kwas solny albo azotowy (V) o stężeniu od 2 do 10%.

Stosunek objętościowy kwasu do TEOS wynosi od 0,01 do 0,05.

Proces suszenia prowadzi się w temperaturze od 20 do 110°C.

Jako związek chemiczny charakteryzujący się właściwościami redukującymi jony metali oraz stabilizującymi rozmiary nanometryczne cząstek metalicznych najkorzystniej jest stosować kwas taninowy.

Przedmiotem wynalazku jest także szklisty mikro lub nanomateriał zawierający SiO_2 w ilości 20–30% mol., MgO w ilości 5–15% mol., P_2O_5 w ilości 15–20% mol., CaO w ilości 20–35% mol., K_2O w ilości 5–10% mol. charakteryzujący się tym, że zawiera nanocząstki srebra albo miedzi w ilości od 25 do 500 mg/kg, albo nanocząstki tlenku cynku, albo nanocząstki tlenku żelaza, albo nanocząstki tlenku miedzi, albo nanocząstki tlenku cyrkonu, albo nanocząstki nadtlenku wapnia, albo nanocząstki nadtlenku magnezu, w ilości od 0,5 do 5% masowych.

Nanometale i nanotlenki metali są skutecznym środkiem zapobiegającym powstawaniu chorób roślin. Są to czynniki antymikrobiologiczne, które zwalczają bakterie i grzyby oraz dezaktywują wirusy. Z kolei zastosowanie w kompozycji szklistych i szkło-pochodnych mikro- i nanomateriałów nadtlenków wapnia i magnezu umożliwi dostarczenie tlenu do systemu korzeniowego, neutralizację toksyn i działanie antybakteryjne. Nadtlenek wapnia i magnezu może zostać również użyty do wspomagania biodegradacji zanieczyszczeń organicznych znajdujących się w glebie. Może to być szczególnie istotne w przypadku rekultywacji nieużytków, hałd i wyrobisk. Tym samym spełnione będzie założenie ochrony środowiska poprzez przywrócenie jego pierwotnego stanu. Nanopreparaty powstrzymują także rozwój grzybów i pleśni oraz stanowią źródło składników odżywczych. W szczególności, preparat, którego głównym składnikiem jest miedź wbudowana w strukturę krzemianową, pozwala na osiągnięcie trwałych i optymalnych efektów w walce z chorobami zagrażającymi roślinom. Miedź, tak jak i srebro, charakteryzuje się właściwościami biobójczymi i jest szeroko stosowana jako czynnik antymikrobiologiczny.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład 1

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 70°C do 3,35 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu 96%, w ilości zapewniającej stosunek molowy EtOH:TEOS=6. Następnie, do mieszaniny dodano wodę w stosunku objętościowym do TEOS równym 1:1 oraz wodny roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 1,2% w stosunku objętościowym do TEOS równym 0,09. Następnie do układu wprowadzono 1,53 g prekursora tlenku magnezu w postaci $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Po dokładnym wymieszaniu dodano roztwór 0,35 g metanolanu potasu w 5 cm^3 glikolu etylenowego. Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono 3,4 g TEP. Następnie dodano roztwór 1,53 g metanolanu wapnia w 20 ml glikolu etylenowego. Do mieszaniny wprowadzono 5,56 cm^3 wodnej zawiesiny otrzymanej poprzez zmieszanie 5 cm^3 wodnego roztworu azotanu (V) srebra o stężeniu $3{,}43 \times 10^{-4}$ mol/dm^3 z 0,56 cm^3 wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu $6{,}12 \times 10^{-4}$ mol/dm^3 i ustaleniu pH zawiesiny do wartości równej 9 za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm^3. Stosunek molowy kwasu taninowego do jonów srebra wynosił 0,2:1,0. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 30% SiO_2 – 15% MgO – 20% P_2O_5 – 30% CaO – 5% K_2O, w którym zawartość kulistych nanocząstek srebra o średnim rozmiarze 100 nm wynosiła 50 mg/kg. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 50 do 800 nm.

Przykład 2

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 70°C do 3,35 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu 96%, w ilości zapewniającej stosunek molowy EtOH:TEOS=6. Następnie, do mieszaniny dodano wodę w stosunku objętościowym do TEOS równym 1:1 oraz wodny roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 1,2% w stosunku objętościowym do TEOS równym 0,09. Następnie do układu wprowadzono 1,53 g prekursora tlenku magnezu w postaci $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Po dokładnym wymieszaniu dodano roztwór 0,35 g metanolanu potasu w 5 cm^3 glikolu etylenowego. Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono 3,4 g TEP. Następnie dodano roztwór 1,53 g metanolanu wapnia w 20 ml glikolu etylenowego. Do mieszaniny wprowadzono 5,56 cm^3 wodnej zawiesiny otrzymanej poprzez zmieszanie 5 cm^3 wodnego roztworu siarczanu (VI) miedzi o stężeniu $1{,}16 \times 10^{-3}$ mol/dm^3 z 0,56 cm^3 wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu $8{,}32 \times 10^{-3}$ mol/dm^3 i ustaleniu pH zawiesiny do wartości równej 9 za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm^3. Stosunek molowy kwasu taninowego do jonów miedzi wynosił 0,8:1,0. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 30% SiO_2 – 15% MgO – 20% P_2O_5 – 30% CaO – 5% K_2O, w którym zawartość kulistych nanocząstek miedzi o średnim rozmiarze 100–200 nm wynosiła 100 mg/kg. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 80 do 500 nm.

Przykład 3

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 70°C do 3,13 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu 96%, w ilości zapewniającej stosunek molowy EtOH:TEOS=6. Następnie, do mieszaniny dodano 3,13 cm^3 wody oraz wodny roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 5% w stosunku objętościowym do TEOS równym 0,1. Następnie do układu wprowadzono 1,32 g prekursora tlenku magnezu w postaci $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Po dokładnym wymieszaniu dodano roztwór 0,42 g metanolanu potasu w 6 cm^3 glikolu etylenowego. Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono 3,64 g TEP. Następnie dodano roztwór 1,68 g metanolanu wapnia w 22 ml glikolu etylenowego. Do mieszaniny dodano 0,1154 g nanokrystalicznego tlenku cynku w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 28% SiO_2 – 13% MgO – 20% P_2O_5 – 33% CaO – 6% K_2O, w którym zawartość tlenku cynku charakteryzującego się cząstkami w kształcie kwiatów o średnim rozmiarze 40–300 nm wynosiła 3% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 100 do 500 nm.

Przykład 4

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 70°C do 3,13 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu 96%, w ilości zapewniającej stosunek molowy EtOH:TEOS=6. Następnie, do mieszaniny dodano 3,13 cm^3 wody oraz wodny roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 5% w stosunku objętościowym do TEOS równym 0,1. Następnie do układu wprowadzono 1,32 g prekursora tlenku magnezu w postaci $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Po dokładnym wymieszaniu dodano roztwór 0,42 g metanolanu potasu w 6 cm^3 glikolu etylenowego. Po dokładnym wymieszaniu

wprowadzono 3,64 g TEP. Następnie dodano roztwór 1,68 g metanolanu wapnia w 22 ml glikolu etylenowego. Do mieszaniny dodano 0,0377 g nanokrystalicznego tlenku miedzi w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 28% SiO_2 – 13% MgO – 20% P_2O_5 – 33% CaO – 6% K_2O, w którym zawartość tlenku miedzi charakteryzującego się cząstkami w kształcie pałeczek o średnim rozmiarze 20–200 nm wynosiła 1% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 150 do 600 nm.

Przykład 5

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 70°C do 3,35 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano 6,7 cm^3 wodnego roztworu alkoholu etylowego o stężeniu 96%. Następnie, do mieszaniny dodano 3,35 cm^3 wody oraz wodny roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2% w stosunku objętościowym do TEOS równym 0,1. Następnie do układu wprowadzono 1,22 g prekursora tlenku magnezu w postaci $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Po dokładnym wymieszaniu dodano roztwór 0,42 g metanolanu potasu w 6 cm^3 glikolu etylenowego. Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono 3,28 g TEP. Następnie dodano roztwór 1,71 g metanolanu wapnia w 22 ml glikolu etylenowego. Do mieszaniny dodano 0,1924 g nanokrystalicznego tlenku żelaza (III) w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 30% SiO_2 – 12% MgO – 18% P_2O_5 – 34% CaO – 6% K_2O, w którym zawartość tlenku żelaza (III) charakteryzującego się cząstkami w kształcie sześcianów o średnim rozmiarze 20–50 nm wynosiła 5% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 250 do 800 nm.

Przykład 6

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 70°C do 3,35 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano 6,7 cm^3 wodnego roztworu alkoholu etylowego o stężeniu 96%. Następnie, do mieszaniny dodano 3,35 cm^3 wody oraz wodny roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2% w stosunku objętościowym do TEOS równym 0,1. Następnie do układu wprowadzono 1,22 g prekursora tlenku magnezu w postaci $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Po dokładnym wymieszaniu dodano roztwór 0,42 g metanolanu potasu w 6 cm^3 glikolu etylenowego. Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono 3,28 g TEP. Następnie dodano roztwór 1,71 g metanolanu wapnia w 22 ml glikolu etylenowego. Do mieszaniny dodano 0,1131 g nanokrystalicznego tlenku cyrkonu w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 30% SiO_2 – 12% MgO – 18% P_2O_5 – 34% CaO – 6% K_2O, w którym zawartość nanocząstek tlenku cyrkonu wynosiła 3% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 250 do 600 nm.

Przykład 7

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 70°C do 2,90 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano 5,8 cm^3 wodnego roztworu alkoholu etylowego o stężeniu 96%. Następnie, do mieszaniny dodano wodę w stosunku objętościowym do TEOS równym 1:1 oraz wodny roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3% w stosunku objętościowym do TEOS równym 0,1. Następnie do układu wprowadzono 1,14 g prekursora tlenku magnezu w postaci $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Po dokładnym wymieszaniu dodano roztwór 0,42 g metanolanu potasu w 6 cm^3 glikolu etylenowego. Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono 3,46 g TEP. Następnie dodano roztwór 1,77 g metanolanu wapnia w 23 ml glikolu etylenowego. Do mieszaniny dodano 0,1935 g nanokrystalicznego nadtlenku wapnia w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 26% SiO_2 – 14% MgO – 19% P_2O_5 – 35% CaO – 6% K_2O, w którym zawartość nadtlenku wapnia charakteryzującego się cząstkami o średnim rozmiarze 30–150 nm wynosiła 5% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 100 do 600 nm.

Przykład 8

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 70°C do 2,90 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano 5,8 cm^3 wodnego roztworu alkoholu etylowego o stężeniu 96%. Następnie, do mieszaniny dodano wodę w stosunku objętościowym do TEOS równym 1:1 oraz wodny roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3% w stosunku objętościowym do TEOS równym 0,1. Następnie do układu wprowadzono 1,14 g prekursora tlenku magnezu w postaci $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Po dokładnym wymieszaniu dodano roztwór 0,42 g metanolanu potasu w 6 cm^3 glikolu etylenowego. Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono 3,46 g TEP. Następnie dodano roztwór 1,77 g metanolanu wapnia w 23 ml glikolu etylenowego. Do mieszaniny dodano 0,0371 g nanokrystalicznego nadtlenku magnezu w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 26% SiO_2 – 14% MgO – 19% P_2O_5 – 35% CaO – 6% K_2O, w którym zawar-

tość nadtlenku magnezu charakteryzującego się cząstkami o średnim rozmiarze 50–200 nm wynosiła 1% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 120 do 800 nm.

Przykład 9

Do mieszaniny 3,35 cm^3 TEOS, 6,7 cm^3 96% alkoholu etylowego, 3,35 cm^3 wody i 0,3 cm^3 2% kwasu solnego w warunkach ciągłego mieszania i w temperaturze 25°C, dodano kolejno 1,66 g chlorku wapnia, 1,52 g sześciowodnego chlorku magnezu oraz 1,15 cm^3 wodnego roztworu chlorku potasu o stężeniu 4,35 mol/dm^3. Po dokładnym zmieszaniu, do układu wprowadzono roztwór 2,30 g diwodorofosforanu amonu w 6 cm^3 wody. Następnie, do mieszaniny wprowadzono 5,56 cm^3 wodnej zawiesiny otrzymanej poprzez zmieszanie 5 cm^3 wodnego roztworu azotanu (V) srebra o stężeniu $1,71 \times 10^{-4}$ mol/dm^3 z 0,56 cm^3 wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu $3,06 \times 10^{-4}$ mol/dm^3 i ustaleniu pH zawiesiny do wartości równej 9 za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm^3. Stosunek molowy kwasu taninowego do jonów srebra wynosił 0,2:1,0. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 30% SiO_2 – 15% MgO – 20% P_2O_5 – 30% CaO – 5% K_2O, w którym zawartość kulistych nanocząstek srebra o średnim rozmiarze 90 nm wynosiła 25 mg/kg. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 150 do 850 nm.

Przykład 10

Do mieszaniny 3,35 cm^3 TEOS, 6,7 cm^3 96% alkoholu etylowego, 3,35 cm^3 wody i 0,3 cm^3 2% kwasu solnego w warunkach ciągłego mieszania i w temperaturze 25°C, dodano kolejno 1,66 g chlorku wapnia, 1,52 g sześciowodnego chlorku magnezu oraz 1,15 cm^3 wodnego roztworu chlorku potasu o stężeniu 4,35 mol/dm^3. Po dokładnym zmieszaniu, do układu wprowadzono roztwór 2,30 g diwodorofosforanu amonu w 6 cm^3 wody. Następnie, do mieszaniny wprowadzono 5,56 cm^3 wodnej zawiesiny otrzymanej poprzez zmieszanie 5 cm^3 wodnego roztworu siarczanu (VI) miedzi o stężeniu $2,91 \times 10^{-4}$ mol/dm^3 z 0,56 cm^3 wodnego roztworu kwasu taninowego o stężeniu $2,08 \times 10^{-3}$ mol/dm^3 i ustaleniu pH zawiesiny do wartości równej 9 za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm^3. Stosunek molowy kwasu taninowego do jonów miedzi wynosił 0,8:1,0. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 30% SiO_2 – 15% MgO – 20% P_2O_5 – 30% CaO – 5% K_2O, w którym zawartość kulistych nanocząstek miedzi o średnim rozmiarze 150–300 nm wynosiła 25 mg/kg. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 80 do 500 nm.

Przykład 11

Do mieszaniny 3,13 cm^3 TEOS, 6,26 cm^3 96% alkoholu etylowego, 3,13 cm^3 wody i 0,4 cm^3 1% kwasu solnego w warunkach ciągłego mieszania i w temperaturze 25°C, dodano kolejno 1,89 g chlorku wapnia, 1,32 g sześciowodnego chlorku magnezu oraz 1,15 cm^3 wodnego roztworu chlorku potasu o stężeniu 4,35 mol/dm^3. Po dokładnym zmieszaniu, do układu wprowadzono roztwór 2,30 g diwodorofosforanu amonu w 6 cm^3 wody. Do mieszaniny dodano 0,1953 g nanokrystalicznego tlenku cynku w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 28% SiO_2 – 13% MgO – 20% P_2O_5 – 34% CaO – 5% K_2O, w którym zawartość tlenku cynku charakteryzującego się cząstkami w kształcie kwiatów o średnim rozmiarze 40–300 nm wynosiła 5% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 30 do 300 nm.

Przykład 12

Do mieszaniny 3,13 cm^3 TEOS, 6,26 cm^3 96% alkoholu etylowego, 3,13 cm^3 wody i 0,4 cm^3 1% kwasu solnego w warunkach ciągłego mieszania i w temperaturze 25°C, dodano kolejno 1,89 g chlorku wapnia, 1,32 g sześciowodnego chlorku magnezu oraz 1,15 cm^3 wodnego roztworu chlorku potasu o stężeniu 4,35 mol/dm^3. Po dokładnym zmieszaniu, do układu wprowadzono roztwór 2,30 g diwodorofosforanu amonu w 6 cm^3 wody. Do mieszaniny dodano 0,1148 g nanokrystalicznego tlenku miedzi w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 28% SiO_2 – 13% MgO – 20% P_2O_5 – 34% CaO – 5% K_2O, w którym zawartość tlenku miedzi charakteryzującego się cząstkami w kształcie pałeczek o średnim rozmiarze 20–200 nm wynosiła 3% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 100 do 600 nm.

Przykład 13

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 25°C do 3,13 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu 96%, w ilości zapewniającej stosunek molowy EtOH:TEOS=6. Następnie, do mieszaniny dodano wodę w stosunku objętościowym do TEOS rów-

nym 1:1 oraz wodny roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3% w stosunku objętościowym do TEOS równym 0,1. Następnie, do mieszaniny dodano kolejno 1,94 g chlorku wapnia, 1,12 g sześciowodnego chlorku magnezu oraz 1,15 cm^3 wodnego roztworu chlorku potasu o stężeniu 5,22 mol/dm^3. Po dokładnym zmieszaniu, do układu wprowadzono roztwór 2,30 g diwodorofosforanu amonu w 6 cm^3 wody. Do mieszaniny dodano 0,0378 g nanokrystalicznego tlenku żelaza (III) w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 28% SiO_2 – 11% MgO – 20% P_2O_5 – 35% CaO – 6% K_2O, w którym zawartość tlenku żelaza (III) charakteryzującego się kulistymi cząstkami o średnim rozmiarze 20–50 nm wynosiła 1% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 250 do 500 nm.

Przykład 14

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 25°C do 3,13 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu 96%, w ilości zapewniającej stosunek molowy EtOH:TEOS=6. Następnie, do mieszaniny dodano wodę w stosunku objętościowym do TEOS równym 1:1 oraz wodny roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3% w stosunku objętościowym do TEOS równym 0,1. Następnie, do mieszaniny dodano kolejno 1,94 g chlorku wapnia, 1,12 g sześciowodnego chlorku magnezu oraz 1,15 cm^3 wodnego roztworu chlorku potasu o stężeniu 5,22 mol/dm^3. Po dokładnym zmieszaniu, do układu wprowadzono roztwór 2,30 g diwodorofosforanu amonu w 6 cm^3 wody. Do mieszaniny dodano 0,0378 g nanokrystalicznego tlenku cyrkonu w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 28% SiO_2 – 11% MgO – 20% P_2O_5 – 35% CaO – 6% K_2O, w którym zawartość tlenku cyrkonu wynosiła 3% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 50 do 450 nm.

Przykład 15

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 25°C do 2,79 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu 96%, w ilości zapewniającej stosunek molowy EtOH:TEOS=6. Następnie, do mieszaniny dodano 2,79 cm^3 wody oraz wodny 0,4 cm^3 wodnego roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5%. Następnie, do mieszaniny dodano kolejno 1,94 g chlorku wapnia, 1,52 g sześciowodnego chlorku magnezu oraz 1,15 cm^3 wodnego roztworu chlorku potasu o stężeniu 5,22 mol/dm^3. Po dokładnym zmieszaniu, do układu wprowadzono roztwór 2,18 g diwodorofosforanu amonu w 6 cm^3 wody. Do mieszaniny dodano 0,1919 g nanokrystalicznego nadtlenku magnezu w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 25% SiO_2 – 15% MgO – 19% P_2O_5 – 35% CaO – 6% K_2O, w którym zawartość nadtlenku magnezu charakteryzującego się cząstkami o średnim rozmiarze 30–150 nm wynosiła 5% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 80 do 580 nm.

Przykład 16

W warunkach ciągłego mieszania, w temperaturze 25°C do 2,79 cm^3 tetraetoksysilanu (TEOS) dodano wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu 96%, w ilości zapewniającej stosunek molowy EtOH:TEOS=6. Następnie, do mieszaniny dodano 2,79 cm^3 wody oraz wodny 0,4 cm^3 wodnego roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5%. Następnie, do mieszaniny dodano kolejno 1,94 g chlorku wapnia, 1,52 g sześciowodnego chlorku magnezu oraz 1,15 cm^3 wodnego roztworu chlorku potasu o stężeniu 5,22 mol/dm^3. Po dokładnym zmieszaniu, do układu wprowadzono roztwór 2,18 g diwodorofosforanu amonu w 6 cm^3 wody. Do mieszaniny dodano 0,1919 g nanokrystalicznego nadtlenku magnezu w postaci proszkowej. Całość poddano intensywnemu mieszaniu. Po zżelowaniu produkt wysuszono w 70°C. Otrzymano produkt szklisty o składzie molowym 25% SiO_2 – 15% MgO – 19% P_2O_5 – 35% CaO – 6% K_2O, w którym zawartość nadtlenku magnezu charakteryzującego się cząstkami o średnim rozmiarze 50–200 nm wynosiła 5% mas. Produkt charakteryzował się rozmiarem cząstek w zakresie od 100 do 600 nm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania szklistych mikro lub nanomateriałów zawierających SiO_2 w ilości 20–30% mol., MgO w ilości 5–15% mol., P_2O_5 w ilości 15–20% mol., CaO w ilości 20–35% mol., K_2O w ilości 5–10% mol., **znamienny tym**, że w warunkach ciągłego mieszania do tetraetoksysilanu (TEOS) wprowadza się alkohol etylowy, a następnie dodaje się

wody oraz kwasu chlorowodorowego albo kwasu azotowego (V), po czym do układu wprowadza się prekursor tlenku magnezu w postaci stałej, a po dokładnym wymieszaniu dodaje się prekursor tlenku potasu, po dokładnym wymieszaniu dodaje się źródło tlenku fosforu (V) oraz po dokładnym wymieszaniu dodaje się prekursor tlenku wapnia albo w warunkach ciągłego mieszania i kontroli temperatury w zakresie od 20 do 90°C do układu dodaje się chlorek wapnia, następnie sześciowodny chlorek magnezu i w dalszej kolejności roztwór wodny chlorku potasu, a następnie fosforan trietylu albo roztwór wodny diwodorofosforanu (V) amonu, po czym dodaje się zawiesinę otrzymaną przez zmieszanie wodnego roztworu azotanu (V) srebra albo siarczanu miedzi z wodnym roztworem kwasu taninowego o stężeniu od $3 \cdot 10^{-4}$ do $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3, a następnie z roztworem wodnym wodorotlenku sodu i ustala się pH roztworu od 7 do 14, gdzie stężenie jonów srebra w roztworze wynosi od $1 \cdot 10^{-4}$ do $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3, a jonów miedzi od $2 \cdot 10^{-4}$ do $6 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3, a stosunek molowy kwasu taninowego do jonów metalu wynosi od 0,1:1,0 do 1,0:1,0, albo wprowadza się do kompozycji nanocząstki tlenków cynku, albo żelaza, albo miedzi, albo cyrkonu, albo nanocząstki nadtlenku wapnia, albo nadtlenku magnezu w formie proszkowej albo w zawiesinie w ilości od 0,5 do 5% masowych, a następnie całość poddaje się intensywnemu mieszaniu, przy czym cały proces prowadzi się w temperaturze od 20 do 90°C, a po zżelowaniu produkt suszy się w temperaturze od 20 do 110°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursorem MgO jest sześciowodny chlorek magnezu ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), prekursorem tlenku potasu jest roztwór metanolanu potasu w glikolu etylenowym, źródłem tlenku fosforu (V) jest fosforan trietylu (TEP), a prekursorem tlenku wapnia jest roztwór metanolanu wapnia.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosunek masowy TEOS:$MgCl_2 \times 6H_2O$:TEP:$Ca(OCH_3)_2$:$KOCH_3$ wynosi od 1:0,16:0,87:0,32:0,11 do 1:0,73:1,75:0,86:0,34.
4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że stosunek masowy metanolanu wapnia do glikolu etylenowego wynosi od 0,04 do 0,08.
5. Sposób według zastrz. 2 albo 3 albo 4, **znamienny tym**, że stosunek masowy metanolanu potasu do glikolu etylenowego wynosi od 0,06 do 0,13.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek masowy TEOS:$MgCl_2 \times 6H_2O$:TEP:$CaCl_2$:KCl wynosi od 1:0,16:0,87:0,35:0,12 do 1:0,73:1,75:0,94:0,36.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek masowy TEOS:$MgCl_2 \times 6H_2O$:$NH_4H_2PO_4$:$CaCl_2$:KCl wynosi od 1:0,16:0,82:0,35:0,12 do 1:0,73:1,11:0,94:0,36.
8. Sposób według zastrz. 1 albo 6 albo 7, **znamienny tym**, że stężenie roztworu wodnego chlorku potasu wynosi od 20 do 40%.
9. Sposób według zastrz. 6 albo 7 albo 8, **znamienny tym**, że stężenie roztworu wodnego diwodorofosforanu (V) amonu wynosi od 20 do 30%.
10. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że stosunek molowy alkoholu etylowego do tetraetoksysilanu wynosi od 4:1 do 8:1.
11. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że stosuje się kwas solny albo azotowy (V) o stężeniu od 2 do 10%.
12. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że stosunek objętościowy kwasu do TEOS wynosi od 0,01 do 0,05.
13. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że proces suszenia prowadzi się w temperaturze od 20 do 110°C.
14. Szklisty mikro lub nanomateriał zawierający SiO_2 w ilości 20–30% mol., MgO w ilości 5–15% mol., P_2O_5 w ilości 15–20% mol., CaO w ilości 20–35% mol., K_2O w ilości 5–10% mol. otrzymany sposobem określonym w zastrz. 1–13, **znamienny tym**, że zawiera nanocząstki srebra albo miedzi w ilości od 25 do 500 mg/kg, albo nanocząstki tlenku cynku, albo nanocząstki tlenku żelaza, albo nanocząstki tlenku miedzi, albo nanocząstki tlenku cyrkonu, albo nanocząstki nadtlenku wapnia, albo nanocząstki nadtlenku magnezu, w ilości od 0,5 do 5% masowych.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)