

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 449137 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **449137**

(22) Data zgłoszenia: **2024.07.05**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2026.01.12 BUP 02/2026**

(51) MKP:

C08K 3/08 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**UNIwersytet w Białymstoku,
Białystok, PL
POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA,
Białystok, PL**

(72) Twórca(-y):

**BEATA KALSKA-SZOSTKO, Białystok, PL
URSZULA KLEKOTKA, Izabelin, PL
MAGDA BIELICKA, Białystok, PL
ANNA WASILEWSKA, Suwałki, PL
MAREK JAŁBRZYKOWSKI, Izabelin, PL
GRZEGORZ MARKIEWICZ, Czeremcha, PL**

(74) Pełnomocnik:

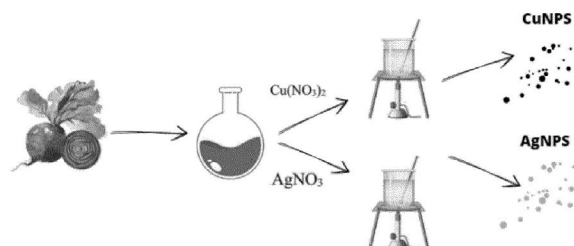
rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymania kompozycji polimerowej zawierającej nanocząstki Ag albo Cu z wykorzystaniem ekstraktu z buraka

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymania kompozycji polimerowej zawierającej nanocząstki Ag albo Cu z wykorzystaniem ekstraktu z buraka.



Sposób otrzymania kompozycji polimerowej zawierającej nanocząstki Ag albo Cu z wykorzystaniem ekstraktu z buraka

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymania kompozycji polimerowej zawierającej nanocząstki Ag albo Cu z wykorzystaniem ekstraktu z buraka.

Istotnym czynnikiem wpływającym na podejście do nanotechnologii jest rozwój metod otrzymywania nanomateriałów za pomocą procesów opartych na ekstraktach naturalnych.

W stanie techniki znanych jest wiele kompozycji polimerowych z udziałem nanocząstek Ag, Cu czy innych metali otrzymywanych za pomocą procesów opartych na ekstraktach naturalnych, w tym także przy wykorzystaniu ekstraktów z buraków (*Beta vulgaris* L.). Takie kompozyty opisano m.in. w publikacjach Kamli, M.R.; Malik, M.A.; Lone, S.A.; Sabir, J.S.M.; Mattar, E.H.; Ahmad, A. *Beta vulgaris* Assisted Fabrication of Novel Ag-Cu Bimetallic Nanoparticles for Growth Inhibition and Virulence in *Candida albicans*. *Pharmaceutics* **2021**, *13*, 1957. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13111957>, czy Elattar, K.M.; Ghoniem, A.A.; Al-Otibi, F.O.; El-Hersh, M.S.; Helmy, Y.A.; Saber, W.I.A. Phytogenic Synthesis and Characterization of Silver Metallic/Bimetallic Nanoparticles Using *Beta vulgaris* L. Extract and Assessments of Their Potential Biological Activities. *Appl. Sci.* **2023**, *13*, 10110. <https://doi.org/10.3390/app131810110>.

Rozwiązanie według wynalazku odmiennie od znanych metod przedstawia sposób otrzymywania kompozycji polimerowej zawierającej nanocząstki Ag albo Cu, oparty o technikę wytłaczania i wprowadzania nanododatków w postaci ciekłych kompleksów chemicznych do polimerowej bazy w procesie wytłaczania.

Dzięki temu oraz w wyniku panujących warunków brzegowych w węźle wytłaczarki (temperatura, ciśnienie, intensywny proces mieszania/ścinania) indukują się specjalne warunki do stabilizacji nanocząstek np. Ag i Cu, a sam zabieg wprowadzania dodatków uszlachetniających w postaci cieczy do procesu wytłaczania jest mało znany. Ponadto należy podkreślić, że stopień dyspersji nanododatków wprowadzanych w tradycyjny sposób do polimerów jest chyba

najważniejszym problemem uczonych. W zaprezentowanej według wynalazku metodzie uzyskano dobrą jednorodność (stopień dyspersji) rozproszenia nanocząstek w bazie, co rozwiązuje problem aglomerowania się tych dodatków oraz nadaje kompozycji jednorodnych właściwości w całej objętości masy.

W rozwiązaniu według wynalazku nanocząstki srebra i miedzi otrzymano za pomocą syntezy, w której użyto naturalnych środków redukujących i stabilizujących występujących w ekstrakcie z buraków. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych nanocząstek mierzono za pomocą: transmisyjnej mikroskopii elektronowej, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, spektroskopii UV-vis oraz dynamicznego rozpraszania światła. Otrzymane nanocząstki wprowadzano do matrycy polimerowej. Badania wykazały, że możliwe jest wprowadzenie do matrycy polimerowej nanocząstek Cu i Ag uzyskanych metodą zielonej chemii (z ekstraktu z buraków) bez utraty ich pierwotnej struktury i funkcji. Wyniki badań mogą być innowacyjne, ponieważ mają na celu zwiększenie zrównoważenia środowiskowego procesów wytwarzania nanocząstek. To z kolei sugeruje wiele możliwych zastosowań m.in. w medycynie czy bioinżynierii.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymania kompozycji polimerowej zawierającej nanocząstki Ag albo Cu z wykorzystaniem ekstraktu z buraka.

W sposobie tym przesącz z buraków o pH 4,2 miesza się w proporcji 1:5 z roztworem nanocząstek Ag albo Cu, otrzymanych w drodze syntezy roztworu bezwodnego azotanu srebra albo uwodnionego azotanu miedzi (II) o stężeniu 0.1 mol/L. Po czym otrzymany roztwór miesza się do uzyskania klarowności w czasie co najmniej 1 godziny, w temperaturze pokojowej do otrzymania roztworu nanocząstek o udziale 0,41g Ag albo 0,58 Cu w 40 ml roztworu. Następnie granulaty polipropylonowy umieszcza się w gniotowniku i ugniata w temperaturze 170°C przez dwie minuty po czym do uplastycznionego polimeru dodaje się kroplami roztwór nanocząstek o stężeniu 0.083 mol/L w proporcji 7 ml roztworu do 15 g granulatu, a całość ponownie ugniata się przez dwie minuty. Przy czym należy wyjaśnić, że proces można realizować za pomocą wyciśkarki, poprzez

podawanie cieczy do granulatu.

Korzystnie w celu otrzymania przesączu z buraków o pH 4,2, buraki w pierwszej kolejności dwukrotnie przemycia się wodą destylowaną, następnie obiera i kroci na kawałki. Następnie 200g buraka gotuje się w 500 ml wody destylowanej przez 15 minut, po czym po ochłodzeniu powstałą mieszaninę przesącza się pod próżnią do uzyskania klarownej cieczy o pH 4,2.

Sposób otrzymania kompozycji polimerowej zawierającej nanocząstki Ag albo Cu z wykorzystaniem ekstraktu z buraka w przykładzie realizacji pokazano na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat syntezy zielonej chemii w obecności ekstraktu z buraków; fig. 2 pokazuje obrazy TEM otrzymanych nanocząstek wraz z histogramami, fig. 3 dyfraktogramy otrzymanych nanocząstek; a fig. 4 obrazy TEM otrzymanych kompozytów polimer-nanocząstki.

Etap wstępny procesu - przygotowanie soku z buraków.

Buraki przemycano wodą destylowaną w celu usunięcia wszelkich pozostałości (gleby, pestycydów itp.). Następnie buraki obierano, krojono na kilka kawałków i dodawano do wody w celu ugotowania. Proporcja przygotowania to 200g buraka na 500 ml wody destylowanej. Całość gotowano przez 15 minut. Po ochłodzeniu powstałą mieszaninę przesączono pod próżnią w celu uzyskania klarownej cieczy. pH otrzymanego soku wynosi 4,2.

Etap 1 - Synteza nanocząstek - srebro i miedź

Synteza ekologiczna wykorzystująca ekstrakt z buraków jako środek redukujący i stabilizujący otrzymane nanocząstki. Sól zastosowaną jako prekursor jonów srebra to bezwodny azotan srebra (AgNO_3) – masa molowa: 169,88 g/mol, a do tworzenia nanocząstek miedzi uwodniony azotan miedzi (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) – masa molowa: 241,6 g/mol. W obu przypadkach stężenie soli

użytej do syntezy wynosiło 0,1 mol/l. Do przygotowania 25 ml 0.1 mol/l roztworu AgNO_3 użyto 0.42g AgNO_3 . Do przygotowania 25 ml 0.1 mol/l roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ użyto 0.604g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Na tym etapie zaproponowano dwa alternatywne procesy tworzenia nanocząstek zarówno dla srebra jak i miedzi.

Jako środek redukujący zastosowano borowodorek sodu, a jako stabilizator powierzchni zastosowano dodecylosiarczan sodu (SDS). Mieszaninę borowodorku wraz z SDS przygotowano poprzez zmieszanie w 100ml wody 0,06 g NaBH_4 oraz 0,12 g SDS. 25 ml roztworu odpowiedniej soli (AgNO_3 lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) i 5 ml mieszaniny borowodorku z SDS. Roztwory mieszano do uzyskania klarowności. Syntezę przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Czas syntezy wynosił jedną godzinę. Masa Ag w tak przygotowanym roztworze wynosi 0.41g, a masa Cu wynosi 0.58g.

W celu otrzymania nanocząstek metalicznych zmieszano 25 ml roztworu soli o stężeniu 0.1 mol/L (azotanu srebra lub azotanu miedzi) i 5 ml przesącza z buraków. Roztwory mieszano do uzyskania klarowności. Całość mieszano przez jedną godzinę. Syntezę przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Masa Ag w 30 ml tak przygotowanego roztworu wynosi 0.41g, a masa Cu w 30 ml roztworu wynosi 0.58g. Na fig. 2 rysunku pokazano obrazy TEM otrzymanych nanocząstek wraz z histogramami.

Etap 2 - Tworzenie kompozytu polimer – nanocząstki

15g granulatu polipropyłowego umieszczono w gniotowniku. Granulat ugniatano w temperaturze 170°C przez dwie minuty. Następnie, do uplastycznionego polimeru dodano kroplami 7 ml roztworu nanocząstek o stężeniu 0.083 mol/L. Całość ponownie ugniatano przez 2 minuty. Uformowany w ten sposób kompozyt włożono do prasy i ścisłano przy sile 200 kN przez 10 sekund w temperaturze 160°C do uzyskania cienkiej folii. W wyniku tego procesu, masa Ag w 1g kompozytu wynosi 0.0065g, a masa Cu 0.009g.

Na fig. 4 pokazano obrazy TEM otrzymanych kompozytów polimer-

nanocząstki. Kompozycja polimerowa zawierająca w swoim składzie nanocząstki Ag i Cu w ilości (0.0065g Ag /1g polimeru i 0.009g Cu / 1 g polimeru) - uzyskane w procesie zielonej chemii (ekstrakt z buraków) - uzyskiwana w procesie ugniatania, przeznaczona jest w szczególności do zastosowań w medycynie i bioinżynierii. Należy dodać, że przeprowadzono próby w większej skali, gdzie uzyskiwano ten sam produkt poprzez wytlaczanie i podawanie związków z zawartością nanocząstek Ag i Cu w postaci cieczy bezpośrednio w procesie wytłaczania. Proces wytłaczania realizowano za pomocą wytłaczarki laboratoryjnej, przy następujących nastawach stref grzewczych: lej zasypowy/strefa zasilania/strefa sprężania/strefa dozowania/głowica: 35/120/170/180/175°C. Wykonane badania potwierdziły obecność nanocząstek w wytłaczanym materiale.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymania kompozycji polimerowej zawierającej nanocząstki Ag albo Cu z wykorzystaniem ekstraktu z buraka **znamienny tym, że** przesącz z buraków o pH 4,2 miesza się w proporcji 1:5 z roztworem nanocząstek Ag albo Cu, otrzymanych w drodze syntezy roztworu bezwodnego azotanu srebra albo uwodnionego azotanu miedzi (II) o stężeniu 0.1 mol/L, po czym otrzymany roztwór miesza się do uzyskania klarowności w czasie co najmniej jednej godziny, w temperaturze pokojowej do otrzymania roztworu nanocząstek o udziale 0,41g Ag albo 0,58 Cu w 40 ml roztworu, następnie granulaty polipropylonowy umieszcza się w gniotowniku i ugniata w temperaturze 170°C przez dwie minuty po czym do uplastycznionego polimeru dodaje się kroplami roztwór nanocząstek o stężeniu 0.083 mol/L w proporcji 7 ml roztworu do 15 g granulatu, całość ponownie ugniata się przez dwie minuty, bądź też dodaje się krople do granulatu w procesie wytłaczania za pomocą wytłaczarki.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym, że** w celu otrzymania przesączu z buraków o pH 4,2, buraki w pierwszej kolejności przemywa się wodą destylowaną, następnie obiera się, kroi na kawałki i poddaje gotowaniu w proporcjach 200g buraka na 500 ml wody destylowanej, w czasie 15 minut, po czym po ochłodzeniu powstałą mieszaninę przesącza się pod próżnią do uzyskania klarownej cieczy o pH 4,2.

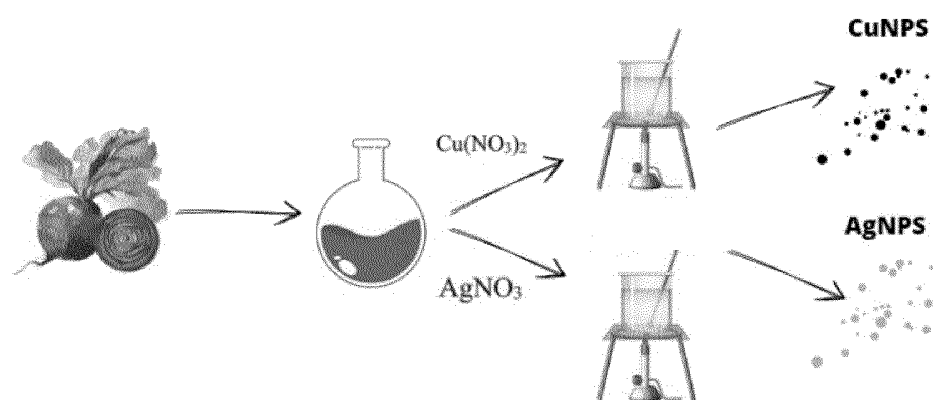


fig.1

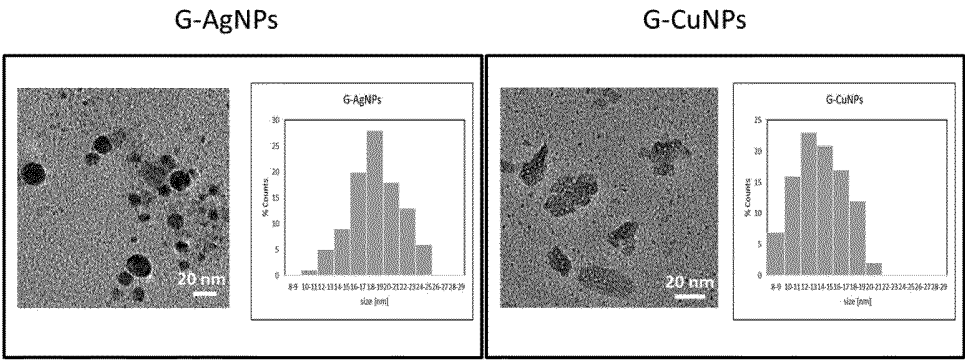


fig. 2

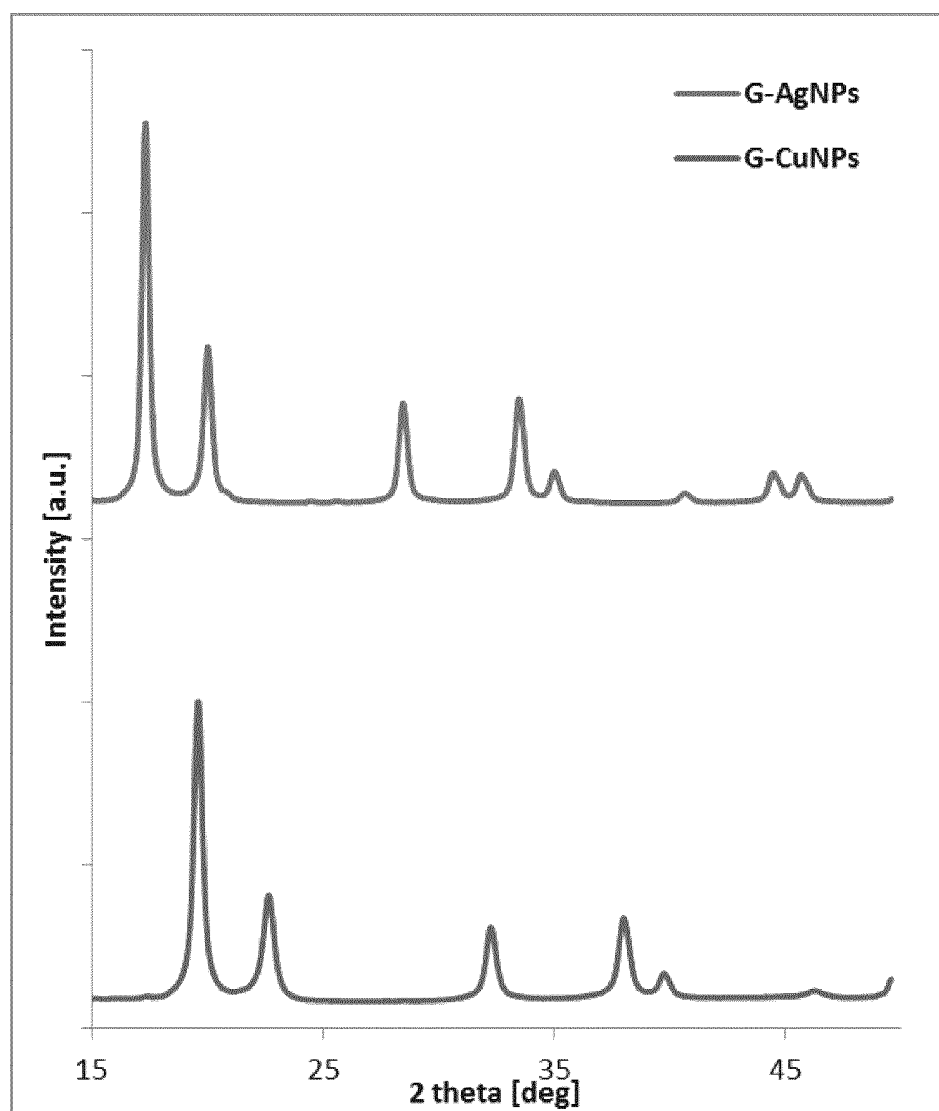


fig. 3

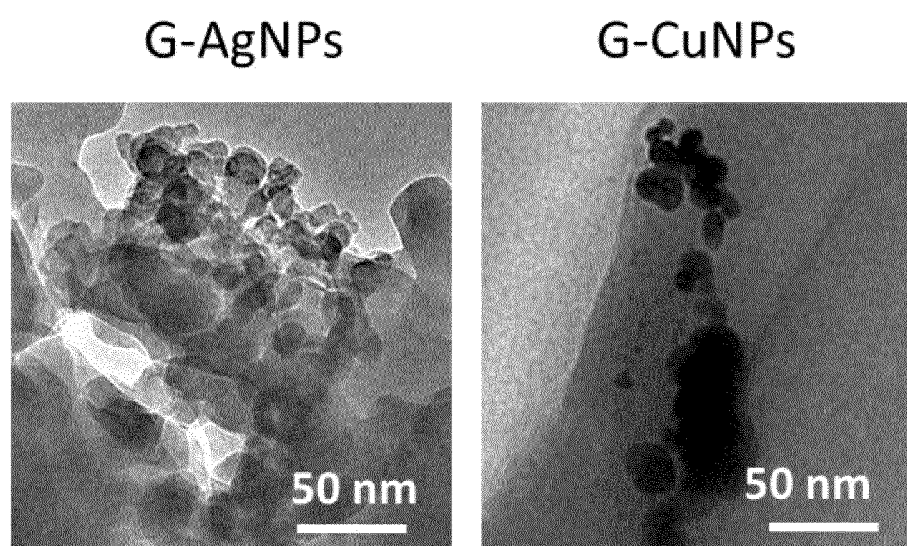


fig. 4



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.449137

Klasyfikacja zgłoszenia: C08K 3/08, C08L 23/12, A01P 1/00		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C08K, C08L, A01P		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: Bazy EPO AbS, bazy UPRP, google scholar		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	PL403543 A1 (NANOTECHNOLOGIES SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ) 27-10-2014	1-2
A	PL405961 A1 (NANOTECHNOLOGIES SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ) 11-05-2015	1-2
A	PL400068 A1 (FUTURE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ) 03-02-2014	1-2
A	Majid Rasool Kamli, Maqsood Ahmad Malik, Shabir Ahmad Lone, Jamal S. M. Sabir, Ehab H. Mattar, Aijaz Ahmad, Beta vulgaris Assisted Fabrication of Novel Ag-Cu Bimetallic Nanoparticles for Growth Inhibition and Virulence in Candida albicans, Pharmaceutics 2021, 13, 1957,	1-2
☒ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a:

Joanna Chylińska
Ekspert

Data:

27.03.2025

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 05.07.2024 r.

Kontynuacja wykazu dokumentów

Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	Khaled M. Elattar, Abeer A. Ghoniem, Fatimah O. Al-Otibi, Mohammed S. El-Hersh, Yosra A. Helmy, WesamEldin I. A. Saber, Phytogenic Synthesis and Characterization of Silver Metallic/Bimetallic Nanoparticles Using Beta vulgaris L. Extract and Assessments of Their Potential Biological Activities, Appl. Sci. 2023, 13, 10110,	1-2