

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442599 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442599**

(22) Data zgłoszenia: **2022.10.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.29 BUP 18/2024**

(51) MKP:

B22F 1/0545 (2022.01)

B22F 9/24 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

A01N 59/00 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

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

(72) Twórca(-y):

**OLGA DŁUGOSZ, Żabno, PL
MARCIN BANACH, Górka Stogoniowska, PL
JULIA MATYSIK, Kraków, PL
WIKTORIA MATYJASIK, Zator, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Krekora, Michałowice, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania bezwodnych zawiesin nanocząstek metali

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania bezwodnych zawiesin nanocząstek srebra, złota, miedzi, niklu albo cyny w naturalnych rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych (DES), który polega na tym, że składniki (DES), z których przynajmniej jeden związek jest akceptorem wiązania wodorowego oraz przynajmniej jeden jest donorem wiązania wodorowego, o stosunku molowym związku będącego akceptorem wiązania wodorowego do związku będącego donorem wiązania wodorowego od 0,2 do 5 mol/mol łączy się z prekursorem nanocząstek metalu, tak aby stężenie masowe nanocząstek metalu w mieszaninie wynosiło od 100 do 1000 mg/kg, po czym tak utworzoną mieszaninę, poddaje się ogrzewaniu w temperaturze od 40°C do 80°C przez czas od 10 min do 60 min, uzyskując gotowy produkt.

Sposób otrzymywania bezwodnych zawiesin nanocząstek metali

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bezwodnych zawiesin nanocząstek srebra, złota, miedzi, niklu albo cyny w naturalnych rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych (DES).

Nanocząstki metali stosowane są jako alternatywa substancji aktywnych przeciwdrobnoustrojowo o wysokiej skuteczności wobec bakterii, grzybów i wirusów. Efekt ten przypisuje się małym rozmiarom i wysokiemu stosunkowi powierzchni do objętości nanocząstek, co sprzyja ich interakcji z błonami patogenów. Badania potwierdzają wysoką bioaktywność nanocząstek metalicznych, takich jak złoto, miedź, srebro, nikiel (Yaqoob, et al., 2020, *Recent Advances in Metal Decorated Nanomaterials and Their Various Biological Applications: A Review. Frontiers in Chemistry*, 8, 341; Zhang et al., *Green Synthesis of Metallic Nanoparticles and Their Potential Applications to Treat Cancer. Frontiers in Chemistry*, 8, 799, 2020).

Materiały na bazie rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES) są alternatywą dla konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych, a także dla ich analogów - cieczy jonowych. DES są powszechnie definiowane jako mieszanina dwóch lub więcej związków, które przy pewnym stosunku molowym wykazują znaczące obniżenie temperatury topnienia w stosunku do czystych związków wyjściowych (Kovács, et al., *Modeling the Physicochemical Properties of Natural Deep Eutectic Solvents. ChemSusChem*, 13(15), 3789–3804, 2020; Pisano, et al., *Structural analysis of natural deep eutectic solvents. Theoretical and experimental*

study. Microchemical Journal, 143, 252–258, 2018). Obniżenie temperatury topnienia do wartości niższych niż przewidywane na podstawie znanych entalpii syntezy poszczególnych związków, przypisuje się zwykle powstaniu oddziaływań między wiązaniami wodorowymi pomiędzy związkami. Oprócz oddziaływań, istotną rolę mogą odgrywać również oddziaływania elektrostatyczne oraz siły Van der Waalsa. Głównymi zaletami w porównaniu z ich analogicznymi rozpuszczalnikami są łatwość otrzymania, niższy koszt produkcji, szerszy wybór do celów projektowych oraz biodegradowalność. Fakt, że poszczególne składniki DES są związkami naturalnymi sprawia, że te zielone rozpuszczalniki są biodegradowalne, nieszkodliwe i przyjazne dla środowiska (Liu, Y., *Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. Journal of Natural Products*, 81(3), 679–690, 2018).

Znanych jest szereg DES składających się z różnych składników, takich jak chlorek choliny, mocznik, kwasy organiczne i cukry. W porównaniu z cieczami jonowymi, DES wykazują pewne zalety jako rozpuszczalniki, szczególnie biorąc pod uwagę ich mniejszy wpływ na środowisko i gospodarkę, np. biodegradowalność, akceptowalną toksyczność farmaceutyczną, niski koszt i proste metody przygotowania. Były one stosowane jako rozpuszczalniki do ekstrakcji DNA oraz jako media w reakcjach enzymatycznych.

Badania antymikrobiologiczne na naturalnych rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych (DES) wykazuje, że dobór składu DESu ma kluczowe znaczenie na ich aktywność. Wen i wsp. podjęli próbę oceny toksyczności i biodegradowalności głębokich rozpuszczalników eutektycznych wobec kilku organizmów, w tym

bakterii, *Escherichia coli* (Wen, et al., *Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents*. *Chemosphere*, 132, 63–69, 2015). Głębokie rozpuszczalniki eutektyczne składały się z chlorku lub octanu choliny z mocznikiem, glicerolem, acetamidem lub glikolem etylenowym w różnych stosunkach molowych. W przeprowadzonych eksperymentach badane rozpuszczalniki były toksyczne dla bakterii w stężeniach powyżej 75 μM i hamowały wzrost bakterii w znacznie większym stopniu niż poszczególne składniki.

Znany jest z opisu patentowego US9562151B2 sposób syntezy kompozycji zawierającej nanocząstki metali stabilizowane biopolimerem na bazie m.in. skrobi, amylozy, amylopektyny. Sposób przygotowania produktu polega na rozpuszczeniu biopolimeru w wybranym rozpuszczalniku oraz sporządzenie roztworu zawierającego prekursor nanocząstek w drugim rozpuszczalniku, a następnie dodanie drugiego roztworu do pierwszego roztworu i ogrzewanie mieszaniny. Zastosowanie organicznych związków pozwoliło otrzymać nanocząstki Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ir, Cu, Co, Ni o stężeniu w zakresie od 100 do 2000 ppm.

W opisie patentowym US20170157676A1 opisano metodę syntezy zawiesin nanocząstek srebra w rozpuszczalniku niewodnym. Nanocząstki srebra otrzymano przez redukcję soli srebra, przy użyciu niekompatybilnego reduktora, który wymagał środowiska alkalicznego do redukcji jonów srebra. Stosując m.in. sulfotlenek dimetylu uzyskano niekompatybilne roztwór koloidalny nanocząstek srebra o średnim rozmiarze 12-20 nm.

Wynalazek CN101939091B dotyczy sposobu przygotowania koloidalnych dyspersji nanocząstek metali szlachetnych wybranych z grupy składającej się z Pt, Au, Pd, Ag, Rh, Ru i ich mieszanin. Dyspersje koloidalne powstały przez redukcję odpowiednich prekursorów metali szlachetnych w wodnych roztworach alkalicznych w temperaturach reakcji od 40 do 70°C i przy $\text{pH} \geq 12,0$ w obecności polisacharydów.

Mimo opisywanych rozwiązań stosowania m.in. kwasów organicznych, alkoholi, cukrów w metodach otrzymywania nanocząstek metali, nie ma rozwiązań wykorzystujących do tego naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne. Obecnie, w syntezie nanocząstek metali i niemetalu, DESy stosowane są głównie jako rozpuszczalniki, jednak wciąż dodaje się dodatkowe związki pełniące funkcje reduktora lub stabilizatora.

Znany jest również z opisu patentowego CN107200851A sposób otrzymywania nanoligniny z zastosowaniem rozpuszczalnika eutektycznego. Wynalazek ujawnia sposób, w którym za pomocą rozpuszczalnika eutektycznego przygotowuje się nanoligninę, obejmujący następujące etapy: obróbkę wstępną biomasy, przygotowanie rozpuszczalnika eutektycznego na bazie chlorku cholicy i kwasu mlekowego, przygotowanie mieszaniny poprzez dodawanie rozpuszczalnika eutektycznego do biomasy, przetwarzanie mieszaniny i przygotowanie nanoligniny.

W opisie patentowym US20160137497A1 opisano metodę wytwarzania systemu katalizatorów metalowych na nośniku eutektycznym. Częstki katalizatora metalowego w postaci gotowych nanocząstek metali są umieszczone w ośrodku

eutektycznym. Rozpuszczalnik głęboko eutektyczny składa się z co najmniej dwóch składników i stosowany jest w stanie ciekłym lub w stanie stałym.

Znany jest z opisu patentowego ES2765453T3 sposób wytwarzania kompozycji aromatyzującej zawierającej w swoim składzie naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne. DES oparte były na połączeniu β -alaniny z kwasem jabłkowym; betainy z ramnozą; ramnozy z proliną; sorbitolu z proliną lub chlorku sodu z fruktozą, oraz w którym prekursorzy smakowe były wybrane spośród co najmniej jednego cukru redukującego i co najmniej jednego aminokwasu. Zaletą procesu była możliwość otrzymania DES o temperaturze topnienia poniżej temperatury pokojowej. Ograniczeniem metody była konieczność wprowadzenia do układu cieczy: wody lub gliceryny. Rozpuszczalnik głęboko eutektyczny w sposobie według wynalazku może zawierać dwa stałe związki w temperaturze 25°C, w których dwa składniki są obecne w stosunku molowym wahającym się od 1:1 do 8:1, na przykład od 1:1 do 4:1.

Z opisu patentowego CN111560627B znany jest sposób przygotowania nanokryształu złota o strukturze gwiazdzistej obejmujący następujące etapy: przygotowanie rozpuszczalnika głęboko eutektycznego z chlorku cholicy i mocznika w 60-80°C, rozpuszczenie w nim kwasu chlorozłotowego i wytrącenie nanokryształów przy użyciu szklistej elektrody węglowej.

Ze zgłoszenia patentowego CN105417573A znany jest sposób wytwarzania nanomikrosfery Cu_2O z wykorzystaniem lauryloamidopropylobetainy. Sposób polega na przygotowaniu roztworu lauramidopropylobetainy, wkraplaniu do niego roztworu octanu miedzi do roztworu lauramidopropylobetainy i wkraplaniu

roztworu kwasu askorbinowego, a potem przeprowadzeniu mieszania i reakcji, rozdzielania i suszenia w celu uzyskania nanomikrosfery Cu_2O .

Ze zgłoszenia patentowego CN101905329A znany jest sposób wytwarzania ciekłego roztworu jonowego do wytwarzania nanoporowatego srebra. W roztworze cieczy jonowej jako rozpuszczalnik stosuje się ciecz jonową na bazie chlorku choliny, a każdy litr cieczy jonowej na bazie chlorku choliny zawiera 0,001 do 0,1 mola AgCl . Sposób przygotowania nanoporowatego srebra przy użyciu roztworu obejmuje następujące etapy: oczyszczenie powierzchni miedzi lub stopu miedzi służącego jako podłoże, zanurzenie podłoża w roztworze cieczy jonowej po wysuszeniu, osadzanie w temperaturze pomiędzy 20 i 100°C w celu uzyskania nanoporowatego srebra na powierzchni podłoża, czyszczenie kolejno metanolem i wodą, suszenie i umieszczenie podłoża z nanoporowatym srebrem na powierzchni w wodnym roztworze FeCl_3 w celu usunięcia podłoża tak, aby uzyskać nanoporowate srebro nie podparte podłożem.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest opracowanie prostego i wydajnego sposobu otrzymywania materiałów wielofunkcyjnych poprzez połączenie nanocząstek metali oraz naturalnych rozpuszczalników głęboko eutektycznych.

Sposób otrzymywania bezwodnych zawiesin nanocząstek srebra, złota, miedzi, niklu albo cyny w naturalnych rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych (DES), znamienny tym, że składniki DES, z których przynajmniej jeden związek jest akceptorem wiązania wodorowego oraz przynajmniej jeden jest donorem wiązania wodorowego, o stosunku molowym związku będącego akceptorem

wiązania wodorowego do związku będącego donorem wiązania wodorowego od 0,2 do 5 mol/mol łączy się z prekursorem nanocząstek metalu, tak aby stężenie masowe nanocząstek metalu w mieszaninie wynosiło od 100 do 1000 mg/kg, po czym tak utworzoną mieszaninę, poddaje się ogrzewaniu w temperaturze od 40 do 80°C przez czas od 10 min do 60 min, uzyskując gotowy produkt.

Korzystnie jako związek będący prekursorem nanocząstek metali stosuje się odpowiednio azotan(V) srebra, octan srebra, chlorek miedzi(II), octan miedzi(II), siarczan(VI) miedzi(II), azotan(V) miedzi(II), chlorek niklu, azotan(V) niklu, octan niklu, chlorek złota albo chlorek cyny(II).

Korzystnie stosunek molowy związku będącego prekursorem nanocząstek metalu do donora wiązania wodorowego będącego reduktorem jonów metalu od 0,5 do 5,0 mmol/mol.

Korzystnie stosunek molowy związku będącego prekursorem nanocząstek metalu do donora wiązania wodorowego niebędącego reduktorem jonów metalu wynosi od 0,05 do 1 mmol/mol.

Korzystnie jako związek będący akceptorem wiązania wodorowego stosuje się odpowiednio betainę, chlorek choliny albo chlorek tetrametyloamoni.

Korzystnie jako związek będący donorem wiązania wodorowego stosuje się odpowiednio kwas cytrynowy, kwas askorbinowy, kwas jabłkowy, kwas galusowy, glikol, propanodiol, glicerol, glukozę, galaktozę, sacharozę, sorbitol, prolinę albo mocznik.

Donory wiązań wodorowych, które mają właściwości redukujące to kwas cytrynowy, kwas askorbinowy, kwas jabłkowy, kwas galusowy, glikol, glukoza,

galaktoza, sacharoza oraz sorbitol.

Produktem otrzymanym sposobem będącym przedmiotem wynalazku są bezwodne zawiesiny nanocząstek srebra, złota, miedzi, niklu albo cyny w naturalnych rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych (DES). Poprzez połączenie nanocząstek metali o potwierdzonych właściwościach antymikrobiologicznych oraz naturalnych rozpuszczalników głęboko eutektycznych możliwe jest otrzymanie zawiesin nanocząstek metali, które zachowują swoją wysoką bioaktywność wobec szerokiej grupy mikroorganizmów, a użycie DES zapewnia zachowanie bezwodnego środowiska reakcji.

Co istotne, naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne pełnią funkcje stabilizatora, reduktora oraz rozpuszczalnika. Ze względu na obecność związków o właściwościach redukujących jak np. glukoza, kwas cytrynowy, kwas askorbinowy, glikol nie ma konieczności wprowadzania do układu dodatkowych substancji. Umożliwia to ograniczenie stosowania dodatkowych reagentów, a wszystkie składniki wchodzące w skład końcowej zawiesiny nanocząstek metali/niemetali będą brały udział w procesie destrukcji mikroorganizmów.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład 1

Otrzymanie bezwodnej zawiesiny nanocząstek srebra w naturalnym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym (DES), polega na zmieszaniu 29.22 g betainy, będącej akceptorem wiązań wodorowych z 80 mg azotanu(V) srebra, jako prekursora nanocząstek srebra. Związki w postaci stałej zmieszano przez ucieranie w moździerzu. Następnie, do mieszaniny betainy oraz azotanu(V) srebra dodano

23.44 g kwasu jabłkowego oraz 46.45 g glikolu etylenowego będących donorami wiązań wodorowych. Stosunek molowy kwasu jabłkowego do glikolu etylenowego wynosił 1:3. Następnie, mieszaninę ogrzewano przez 30 min w 40°C. Po tym czasie uzyskano 100 g gotowego produktu o stężeniu masowym nanocząstek srebra 500 mg/kg DES.

Przykład 2

Otrzymanie bezwodnej zawiesiny nanocząstek niklu w naturalnym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym (DES), polega na zmieszaniu 7.26 g mrówczanu amonu oraz 13.49 g betainy, będących akceptorami wiązań wodorowych w stosunku molowym 0.5:0.5 z 106.7 mg chlorku niklu(II) sześciowodnego, jako prekursora nanocząstek niklu. Związki w postaci stałej zmieszano przez ucieranie w moździerzu. Następnie, do mieszaniny betainy, mrówczanu amonu oraz chlorku niklu(II) sześciowodnego dodano 28.4 g kwasu askorbinowego, 7.96 g proliny oraz 42.89 g glikolu etylenowego będących donorami wiązań wodorowych. Stosunek molowy kwasu askorbinowego do proliny do glikolu etylenowego wynosił 0.7:0.3:3. Następnie, mieszaninę ogrzewano przez 60 min w 60°C. Po tym czasie uzyskano 100 g gotowego produktu o stężeniu masowym nanocząstek niklu 250 mg/kg DES.

Przykład 3

Otrzymanie bezwodnej zawiesiny nanocząstek miedzi w naturalnym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym (DES), polega na zmieszaniu 27,69 g chlorku tetrametyloamonu, będącego akceptorem wiązań wodorowych z 52,89 mg chlorkiem miedzi(II), jako prekursora nanocząstek miedzi. Związki w postaci stałej

zmieszano przez ucieranie w moździerzu. Następnie, do mieszaniny chlorku tetrametyloamonu oraz chlorku miedzi dodano 33,87 g kwasu jabłkowego oraz 38,44 g propanodiolu będących donorami wiązań wodorowych. Stosunek molowy kwasu jabłkowego do propanodiolu wynosił 1:2. Następnie, mieszaninę ogrzewano przez 10 min w 80°C. Po tym czasie uzyskano 100 g gotowego produktu o stężeniu masowym nanocząstek miedzi 250 mg/kg DES.

Przykład 4

Otrzymanie bezwodnej zawiesiny nanocząstek złota w naturalnym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym (DES), polega na zmieszaniu 20,37 g chlorku tetrametyloamonu, będącego akceptorem wiązań wodorowych z 86,26 mg chlorku złota, jako prekursora nanocząstek złota. Związki w postaci stałej zmieszano przez ucieranie w moździerzu. Następnie, do mieszaniny chlorku tetrametyloamonu oraz chlorku złota dodano 33,48 g glukozy oraz 46,15 g glikolu etylenowego będących donorami wiązań wodorowych. Stosunek molowy glukozy do glikolu etylenowego wynosił 1:4. Następnie, mieszaninę ogrzewano przez 20 min w 40°C. Po tym czasie uzyskano 100 g gotowego produktu o stężeniu masowym nanocząstek złota 500 mg/kg DES.

Przykład 5

Otrzymanie bezwodnej zawiesiny nanocząstek cyny w naturalnym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym (DES), polega na zmieszaniu 17,57 g betainy oraz 9,46 g mrówczanu amonu będących akceptorami wiązań wodorowych z 23,96 mg chlorku cyny(II), jako prekursora nanocząstek cyny. Związki w postaci stałej zmieszano przez ucieranie w moździerzu. Następnie, do mieszaniny betainy,

mrówczanu amonu oraz chlorku cyny(II) dodano 26,42 g kwasu askorbinowego oraz 46,55 g glikolu etylenowego będących donorami wiązań wodorowych. Stosunek molowy kwasu askorbinowego do glikolu etylenowego wynosił 1:5. Następnie, mieszaninę ogrzewano przez 60 min w 50°C. Po tym czasie uzyskano 100 g gotowego produktu o stężeniu masowym nanocząstek cyny 150 mg/kg DES.

Przykład 6

Otrzymanie bezwodnej zawiesiny nanocząstek srebra w naturalnym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym (DES), polega na zmieszaniu 21,01 g betainy, będącej akceptorem wiązań wodorowych z 111,27 mg azotanu(V) srebra, jako prekursora nanocząstek srebra. Związki w postaci stałej zmieszano przez ucieranie w moździerzu. Następnie, do mieszaniny betainy oraz azotanu(V) srebra dodano 34,46 g kwasu cytrynowego oraz 44,53 g glikolu etylenowego będących donorami wiązań wodorowych. Stosunek molowy kwasu cytrynowego do glikolu etylenowego wynosił 1:4. Następnie, mieszaninę ogrzewano przez 45 min w 40°C. Po tym czasie uzyskano 100 g gotowego produktu o stężeniu masowym nanocząstek srebra 700 mg/kg DES.

Przykład 7

Otrzymanie bezwodnej zawiesiny nanocząstek złota w naturalnym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym (DES), polega na zmieszaniu 28,08 g chlorku tetrametyloamonu z 8,08 g mrówczanu amonu będących akceptorami wiązań wodorowych z 86,26 mg chlorkiem złota, jako prekursora nanocząstek złota. Stosunek molowy chlorku tetrametyloamonu do mrówczanu amonu wynosił 2:1. Związki w postaci stałej zmieszano przez ucieranie w moździerzu. Następnie,

do mieszaniny chlorku tetrametyloamonu, mrówczanu amonu oraz chlorku złota dodano 15,39 g mocznika, 24,61 g kwasu cytrynowego oraz 23,85 g glikolu etylenowego będących donorami wiązań wodorowych. Stosunek molowy mocznika do kwasu cytrynowego do glikolu etylenowego wynosił 2:1:3. Następnie, mieszaninę ogrzewano przez 20 min w 50°C. Po tym czasie uzyskano 100 g gotowego produktu o stężeniu masowym nanocząstek złota 500 mg/kg DES.

Przykład 8

Otrzymanie bezwodnej zawiesiny nanocząstek cyny w naturalnym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym (DES), polega na zmieszaniu 16,53 g betainy z 17,79 g mrówczanu amonu będących akceptorami wiązań wodorowych z 47,92 mg chlorku cyny(II), jako prekursora nanocząstek cyny. Związki w postaci stałej zmieszano przez ucieranie w moździerzu. Następnie, do mieszaniny betainy, mrówczanu amonu oraz chlorku cyny dodano 12,00 g kwasu galusowego oraz 53,68 g propanodiolu będących donorami wiązań wodorowych. Stosunek molowy kwasu galusowego do propanodiolu wynosił 0.5:5. Następnie, mieszaninę ogrzewano przez 60 min w 60°C. Po tym czasie uzyskano 100 g gotowego produktu o stężeniu masowym nanocząstek cyny 300 mg/kg DES.

Przykład 9

Otrzymanie bezwodnej zawiesiny nanocząstek niklu w naturalnym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym (DES), polega na zmieszaniu 7,89 g mrówczanu amonu oraz 13,71 g chlorku tetrametyloamonu, będących akceptorami wiązań wodorowych w stosunku molowym 1:1 z 16,40 mg azotanem(V) niklu(II), jako prekursora nanocząstek niklu. Związki w postaci stałej zmieszano przez

ucieranie w moździerz. Następnie, do mieszaniny chlorku tetrametyloamoni, mrówczanu amoni oraz azotanu(V) niklu dodano 24,04 g kwasu cytrynowego oraz 54,36 g glikolu etylenowego będących donorami wiązań wodorowych. Stosunek molowy kwasu cytrynowego do glikolu etylenowego wynosił 1:7. Następnie, mieszaninę ogrzewano przez 20 min w 70°C. Po tym czasie uzyskano 100 g gotowego produktu o stężeniu masowym nanocząstek niklu 50 mg/kg DES.

Przykład 10

Otrzymanie bezwodnej zawiesiny nanocząstek miedzi w naturalnym rozpuszczalniku głęboko eutektycznym (DES), polega na zmieszaniu 34,38 g betainy będącej akceptorem wiązań wodorowych z 25,12 mg siarczanem(VI) miedzi(II), jako prekursora nanocząstek miedzi. Związki w postaci stałej zmieszano przez ucieranie w moździerz. Następnie, do mieszaniny betainy oraz siarczanu(VI) miedzi dodano 16,64 g kwasu galusowego, 11,75 g mocznika oraz 37,22 g propanodiolu będących donorami wiązań wodorowych. Stosunek molowy kwasu galusowego do mocznika do propanodiolu wynosił 1:2:5. Następnie, mieszaninę ogrzewano przez 60 min w 60°C. Po tym czasie uzyskano 100 g gotowego produktu o stężeniu masowym nanocząstek miedzi 100 mg/kg DES.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania bezwodnych zawiesin nanocząstek srebra, złota, miedzi, niklu albo cyny w naturalnych rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych DES, znamienny tym, że składniki DES, z których przynajmniej jeden związek jest akceptorem wiązania wodorowego oraz przynajmniej jeden jest donorem wiązania wodorowego, o stosunku molowym związku będącego akceptorem wiązania wodorowego do związku będącego donorem wiązania wodorowego od 0,2 do 5 mol/mol łączy się z prekursorem nanocząstek metalu, tak aby stężenie masowe nanocząstek metalu w mieszaninie wynosiło od 100 do 1000 mg/kg, po czym tak utworzoną mieszaninę, poddaje się ogrzewaniu w temperaturze od 40 do 80°C przez czas od 10 min do 60 min, uzyskując gotowy produkt.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako związek będący prekursorem nanocząstek metali stosuje się odpowiednio azotan(V) srebra, octan srebra, chlorek miedzi(II), octan miedzi(II), siarczan(VI) miedzi(II), azotan(V) miedzi(II), chlorek niklu, azotan(V) niklu, octan niklu, chlorek złota albo chlorek cyny(II).
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, znamienny tym, że stosunek molowy związku będącego prekursorem nanocząstek metalu do donora wiązania wodorowego będącego reduktorem jonów metalu wynosi od 0,5 do 5,0 mmol/mol.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, znamienny tym, że stosunek molowy związku będącego prekursorem nanocząstek metalu do donora wiązania

wodorowego niebędącego reduktorem jonów metalu wynosi od 0,05 do 1 mmol/mol.

5. Sposób według dowolnego z zastrz. 1-4, znamienny tym, że jako związek będący akceptorem wiązania wodorowego stosuje się odpowiednio betainę, chlorek choliny albo chlorek tetrametyloamonu.
6. Sposób według dowolnego z zastrz. 1-5, znamienny tym, że jako związek będący donorem wiązania wodorowego stosuje się odpowiednio kwas cytrynowy, kwas askorbinowy, kwas jabłkowy, kwas galusowy, glikol, propanodiol, glicerol, glukozę, galaktozę, sacharozę, sorbitol, prolinę albo mocznik.

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR **P.442599**

Klasyfikacja zgłoszenia IPC: B22F 1/0545(2022.01), B22F 9/24(2006.01), B82Y40/00(2011.01) A01N59/00(2006.01)		
klasyfikacja CPC: B22F 1/0545, B22F2009/165, B82Y40/00, A01N59/00		
Poszukiwanie prowadzone w klasach:		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: epoquenet, polskie bazy danych, espacenet, depatisnet,		
Kategoria Dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
Y	WO2017171473A1 (LG CHEMICAL LTD [KR], 05.10.2017r. zastrz. 1, 8)	1-6
Y	KR102200945B1 (주식회사 엘지화학; 고려대학교 산학협력단, 11.01.2021r. zastrz. 1)	1-6
Y	KR101874238B1 (UNIV NAT CHONNAM IND FOUND [KR], 03.07.2018r., zastrz. 1)	1-6
Y	CN111888891A (UNIV SHANDONG TECHNOLOGY, 06.11.2020r., zastrz. 1, 8)	1-6
<p>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.</p>		
Sprawozdanie wykonał: Marina Suchodolska data 26.01.2023r. podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/ Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego		
Uwagi do zgłoszenia		
Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 24.10.2022r.		