



УКРАЇНА

(19) UA (11) 52531 (13) U

(51) МПК (2009)

C07C 51/41

C07F 5/00

C07F 15/00

C07C 53/126 (2006.01)

C07C 53/10 (2006.01)

A23L 1/00

B82B 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) НАДЧИСТИЙ ВОДНИЙ РОЗЧИН КАРБОКСИЛАТУ МЕТАЛУ

1

2

(21) u201003289

(22) 22.03.2010

(24) 25.08.2010

(46) 25.08.2010, Бюл.№ 16, 2010 р.

(72) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, КАПЛУ-
НЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ(73) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, КАПЛУ-
НЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ(57) 1. Надчистий водний розчин карбоксилату металу, в якому вміст хлорид-, нітрат- і сульфат-іонів не перевищує 0,0001 мас. %, який отриманий взаємодією карбонової кислоти з наночастинками металу або оксиду металу, або гідроксиду металу, або їх суміші у водному колоїдному розчині наночастинок, який **відрізняється** тим, що має рН в межах 2,5-8,0, переважно в межах 3,0-5,0, а вміст

домішок лужних металів не перевищує 0,01 мас. % від вмісту основного металу.

2. Надчистий водний розчин карбоксилату металу за п. 1, який **відрізняється** тим, що відношення маси наночастинок металу до маси карбоксилату не перевищує 0,00001.3. Надчистий водний розчин карбоксилату металу за п. 1, який **відрізняється** тим, що в кінцевому продукті не містить наночастинок металу.4. Надчистий водний розчин карбоксилату металу за п. 1, який **відрізняється** тим, що містить як розчинник або воду ін'єкційну, або воду деіонізовану, або питну воду звичайну, або питну воду кип'ячену, або воду дистильовану, або воду бідистильовану, або воду очищену, або воду мінеральну, або суміші вказаних вод.

Корисна модель відноситься до області нанотехнологій і хімії, точніше до карбоксилатів металів, що широко використовуються в парфумерній, харчовій промисловості, в медицині, в сільському господарстві, в біології, в області промислового органічного синтезу.

У карбоксилатах металів внаслідок проведення обмінної реакції в процесі їх отримання присутні хлорид-, нітрат- або сульфат-іони. Для отримання надчистих карбоксилатів металів потрібна велика кількість промивних стічних вод (витрачається від 10 тис. л до 40 тис. л і більш очищеної води на одну операцію фільтрування готового продукту) (див. Гусев А. В. Синтез карбоксилатов неодима и полибутиадина с высоким содержанием 1,4-цис

звеньев в их присутствии: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Воронеж. 2004).

Важливе надходження мікроелементів в організм в безпечній для здоров'я і біодоступній органічній формі, що володіє найбільш високою фізіологічною спорідненістю. До таких сполук відносяться добре розчинні у воді комплексні сполуки харчових карбонових кислот - карбоксилати металів, які згідно Санпін 2.3.2.1293-03 не надають шкідливої дії на здоров'я людини при використанні в харчових продуктах в нормі, що рекомендується, і дозволені до застосування як нутрієнти і біологічно активні добавки лікувально-профілактичного призначення (Див. Сарафанова Л. А. Пищевые

(13) U

(11) 52531

(19) UA

добавки. Энциклопедия, 2-ое изд. - СПб: ГИОРД, 2004).

Нанотехнології дозволяють отримувати надчисті карбоксилати металів за реакцією взаємодії наночастинок металів, наночастинок оксиду металів і наночастинок гідроксиду металів безпосередньо з карбоною кислотою (див. Патент України на корисну модель №39392. Спосіб отримання карбоксилатів харчових кислот з використанням нанотехнології. МПК C07C51/41, C07F5/00, C07F15/00, C07C53/126 (2008.01), C07C53/10 (2008.01), A23L1/00, B82B3/00. Опубл. 25.02.2009, Бюл. № 4, 2009 р.).

Відомий ацетат паладію (II), що містить домішки нітрат-іонів внаслідок використання при його отриманні азотнокислого розчину паладію (Патент Росії №2288214. Спосіб получения ацетата палладия. МПК C07C53/10 (2006.01). C07F15/06 (2006.01). Опубл. 2006.11.27).

Недоліком є низька екологічна чистота продукту за рахунок присутності нітрат-іонів.

Відомі сполуки заліза для збагачення харчових продуктів, отримані шляхом взаємодії джерел двох - або тривалентного заліза, фосфату і амонія (патент Росії №2266688, Пищевой продукт, обогащенный железом, и способ его получения. МПК. A23L1/30, A23L1/304, A23L2/52, A23C9/152, опубл. 2005.12.27). Джерелами двох - або тривалентного заліза може служити будь-яка сіль двох - або тривалентного заліза, наприклад, сульфат, хлорид, нітрат, ацетат. Найпереважніше використовувати сульфат двох - або тривалентного заліза. Джерелом фосфатів може служити будь-яка харчова сіль ортофосфатів, так само як і фосфорна кислота, або їх суміші. Джерелом амонія може служити будь-яке харчове джерело амонія, переважно гідроксид амонія.

Недоліком є те, що отримані сполуки заліза містять домішки сульфатів, хлоридів, нітратів і ін., які можуть негативно впливати на організм людини, і їх присутність небажана в харчових продуктах.

Відомий цитрат амонія-заліза зелений, отриманий з сульфату заліза шляхом взаємодії з гідроксидом амонія (Патент US №2644828, кл. C07C59/265, опубл. 1953.07.07). Осад гідроксиду заліза, що випав, промивають дистильованою водою до відсутності сульфатів. До промитого гідроксиду заліза додають розчин лимонної кислоти. Суміш нагрівають протягом 60-75 хвилин і потім фільтрують. Фільтрат концентрують. Додають гідроксид амонія до рН 6,05. Розчин концентрують і охолоджують. Кристалізація завершується за 4 дні. Зелені кристали цитрату амонія-заліза центрифугують, промивають спиртом і сушать при 105 °С. Отримують цитрат амонія-заліза зелений із вмістом заліза 14,7 %.

Недоліком є забруднення продукту сульфатами, присутність яких в харчових продуктах небажана.

Відомий цитрат амонія-заліза зелений, отриманий взаємодією джерела заліза - сталевий стружки, окисленої в розчині азотної і лимонної кислот, з гідроксидом амонія у присутності води (Новинок Л. В. Цитраты аммония-железа - эффективные

источники биодоступного железа. Ж. Пищевые ингредиенты, сырье и добавки. - 2007. №1. - С.40). Співвідношення між твердою і рідкою фазою складає 1:4,5, вихід продукту складає близько 92 %.

Недоліком є забруднення продукту нітратами, оскільки використовується концентрована азотна кислота.

Відомий цитрат амонія-заліза зелений, який використовується в якості харчової добавки E381 (Патент Росії №2377929. Спосіб отримання харчової добавки цитрату амонія-заліза (III) зеленого. МПК A23L1/30 (2006.01), A23L1/304 (2006.01). Опубл. 10.01.2010).

Недоліком є велика кількість домішок (сульфатів) - до 0,3%.

Відомий цитратний комплекс срібла, який представлений формулою виду: $K_2C_6H_5O_7Ag$ (Patent US № 6,838,095. Ionic silver complex. International Class: A61K31/19 (20060101); A61K31/28 (20060101); A61K47/00 (20060101); A61K31/185 (20060101). January 4, 2005; <http://www.silver100.com/productinfo.pdf>).

Недоліком відомого карбоксилату срібла є низький вміст в ньому основного металу (срібла) і присутність у великій кількості домішки лужного металу (калія).

Найбільш близьким до того, що заявляється, є надчистий водний розчин карбоксилату металу із загальною формулою виду $(RCOO)_nMe$, де Me - метал, $RCOO^-$ - карбоксил-аніон, $n=1, 2, 3$, отриманий взаємодією металу, оксиду металу або гідроксиду металу з карбоною кислотою у водному колоїдному розчині. При цьому вміст хлоридів -, нітратів - і сульфат-іонів не перевищує 0,000001 мас. %, при цьому метал, оксид металу і гідроксид металу знаходяться в колоїдному розчині у вигляді наночастинок металу, наночастинок оксиду металу і наночастинок гідроксиду металу, отриманих абляцією металевих гранул у воді, а відношення маси карбоксилату металу до маси наночастинок складає величину не менше 1000 (див. Патент України на корисну модель №39397. Надчистий водний розчин нанокарбоксилату металу. МПК C07C51/41, C07F5/00, C07F15/00, C07C53/126 (2008.01). Опубл. 25.02.2009, Бюл. № 4, 2009 р.).

Недоліком є низька якість карбоксилатів, обумовлена тим, що в ньому не регламентується рН розчину, що може призводити до порушення стійкості водного розчину карбоксилату і появи наночастинок в розчині, особливо в розчинах карбоксилатів міді і благородних металів.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення якості карбоксилату і його екологічної чистоти.

Запропонований, як і відомий надчистий водний розчин карбоксилату металу, в якому вміст хлоридів -, нітратів - і сульфат-іонів не перевищує 0,0001 мас. %, отриманий взаємодією карбоною кислоти з наночастинок металу, або оксиду металу, або гідроксиду металу, або їх суміші у водному колоїдному розчині наночастинок і, відповідно до цієї пропозиції, має рН в межах 2,5 - 8,0, переважно в межах 3,0 - 5,0, а вміст домішок лужних металів не перевищує 0,01 мас. % від вмісту основного металу. При цьому відношення маси

наночастинок металу до маси карбоксилату не перевищує 0,00001, переважно розчин карбоксилату не містить в кінцевому продукті наночастинок металу, а в якості розчинника містить або воду ін'єкційну, або воду деіонізовану, або питну воду звичайну, або питну воду кип'ячену, або воду дистильовану, або воду бідистильовану, або воду очищену, або воду мінеральну або суміші вказаних вод.

Надчистий водний розчин карбоксилату металу має рН в межах 2,5 - 8,0, переважно в межах 3,0 - 5,0. Це підвищує якість карбоксилату металу. При значенні рН менше 2,5 розчин містить надмірну кількість кислоти. При значенні рН більше 8,0 зростає вірогідність утворення наночастинок в розчині, особливо для карбоксилатів міді і благородних металів.

Загальний вміст домішок лужних металів не перевищує 0,01 мас. % від вмісту основного металу. Це підвищує якість карбоксилату. Це також дозволяє розширити область застосування карбоксилату в біології і медицині.

Відношення маси наночастинок металу до маси карбоксилату не перевищує 0,00001. Це підвищує якість карбоксилату. Надчистий водний розчин карбоксилату металу переважно не містить в кінцевому продукті наночастинок. Це підвищує якість карбоксилату і дозволяє розширити область застосування карбоксилату в біології і медицині.

Надчистий водний розчин карбоксилату металу містить в якості розчинника або воду ін'єкційну, або воду деіонізовану, або питну воду звичайну, або питну воду кип'ячену, або воду дистильовану, або воду бідистильовану, або воду очищену, або воду мінеральну або суміші вказаних вод, що розширює технологічні можливості його застосування.

Надчистий водний розчин карбоксилату металу отримують таким чином. Спочатку отримують абляцією металів, наприклад, електроімпульсною абляцією водний колоїдний розчин в реакторі, в якому розміщують металеві гранули (див. Патент України на корисну модель №23550. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. МПК В22F9/14. Опубл. 25.05.2007. Бюл.№7.). Металеві гранули поміщають в судину для диспергування і рівномірно розміщують їх на дні судини між електродами. У судину наливають воду. При проходженні через ланцюжки металевих гранул імпульсів електричного струму, в яких енергія імпульсів перевищує енергію сублімації випарованого металу, в точках контактів металевих гранул одна з одної виникають іскрові розряди, в яких здійснюється вибухоподібне диспергування металу. У ка-

налах розряду температура досягає 10 тис. градусів. Ділянки поверхні металевих гранул в зонах іскрових розрядів плавляться і вибухоподібно руйнуються на наночастинок і пару. Розплавлені наночастинок, що розлітаються, потрапляють у воду, охолоджуються в ній і утворюють колоїдний розчин наночастинок металів, наночастинок оксидів металів і наночастинок гідроксидів металів.

У колоїдний розчин наночастинок металу, наночастинок оксиду металу і наночастинок гідроксиду металу, що утворився, додають карбонову кислоту. За рахунок високої хімічної активності наночастинок здійснюється утворення карбоксилату металу. Висока хімічна активність наночастинок дозволяє отримати високе відношення маси карбоксилату металу до маси наночастинок.

Для прискорення процесу розчин підігрівують і інтенсивно перемішують. Температуру колоїдного розчину встановлюють близько 70 °С. Це значно інтенсифікує процес отримання карбоксилатів. Процес припиняють з досягненням значення рН кінцевого продукту 3,0 - 5,0.

За рахунок високої хімічної активності наночастинок відбувається утворення карбоксилатів металів. Оскільки до числа реагентів не входять ніякі інші речовини, а наночастинок практично повністю беруть участь в хімічній реакції утворення солей карбонових кислот, то утворюється продукт високої екологічної чистоти з дуже низьким вмістом домішок.

Приклад. Дослідження чистоти розчинів карбоксилатів проведено на прикладі цитрату цинку, отриманого за нанотехнологією. Для встановлення ступеню чистоти отриманих за нанотехнологією розчинів цитрату цинку їх висушували при 105 °С і аналізували на вміст домішок методом емісійного спектрального аналізу на спектрографі «ИСП - 28». Суху речовину поміщали в кратер графітового електроду діаметром 3,8 мм і глибиною 5 мм і спалювали в активізованій дузі перемінного струму. Час експозиції - до вигорання проби. Розшифрування спектрів проводили на спектропроекторі ДСП - 1 за допомогою атласу спектральних ліній. В якості вторинного еталону використовували спектр заліза. Кадмій і свинець визначали методом інверсійної вольтамперометрії за стандартною схемою (за методикою: Методика виконання вимірювань вмісту цинку в водних розчинах методом інверсійної вольтамперометрії. МВВ № 084 - 12/04 - 98). Результати перераховувались на суху наважку (г/100 г наважки). Отримані результати приведені в таблиці.

Таблиця

Виявлені домішки	Вміст домішок (%) і зразках цитрату цинку					
	Cit Zn ₀	Cit Zn ₁	Cit Zn ₂	Cit Zn ₃	CitZn ₄	Cit Zn ₅
Силіцій (кремній)	$5 \cdot 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-2}
Магній	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
Алюміній	$\leq 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
Мідь	$\leq 10^{-3}$	10^{-3}	$\leq 10^{-3}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	-
Залізо	$\leq 10^{-4}$	10^{-4}	10^{-4}	1.0	10^{-4}	-
Кальцій	$\sim 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
Стронцій	$\leq 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}	-	-
Титан	-	-	-	$5 \cdot 10^{-2}$	-	-
Марганець	-	-	-	10^{-3}	$< 10^{-4}$	-
Срібло	-	-	-	-	$< 10^{-4}$	10^{-3}
Кадмій	10^{-4}	$< 10^{-3}$	-	-	-	-
Свинець	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
Сумарний вміст домішок	$8.2 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-2}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	01.215	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
Вміст основної речовини	99.992	99.990	99.991	98.785	99.98	99.986

Із представлених даних можна зробити висновок, що за металами, які визначаються спектральним методом, чистота сухих солей цитрату цинку, отриманих за нанотехнологією 98,78 - 99.99 %, що відповідає маркам о.с.ч. - особливо чистий і х.ч. - хімічно чистий.

Таким чином, отримані цитрати цинку більш чисті, ніж сполуки цинку, синтезовані хімічним способом. Вони містять в 10-15 разів менше свинцю, в 10 разів заліза, в 5 - 10 разів магнію, в 5 разів кальцію.