

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995

Телефон 240-60-15 Телекс 114818 ПДЧ Факс 243 33 37

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПОСТУПЛЕНИИ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

31.03.2009

015694

2009111521

Дата поступления

Входящий №

Регистрационный №

Заявитель
ФНИПС

<p>ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ оригиналов документов заявки</p> <p>31 MAR 2009</p> <p>ФНИСОТД № 17</p>		<p>(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №</p>	
<p><input type="checkbox"/> (86) <small>(исключительный № международной заявки и дата подачи, установленные публикацией заявки)</small></p> <p><input type="checkbox"/> (87) <small>(№ и дата международной публикации международной заявки)</small></p> <p><input type="checkbox"/> (96) <small>(№ ЕА заявки и дата подачи заявки, установленные публикацией заявки)</small></p> <p><input type="checkbox"/> (97) <small>(№ и дата публикации ЕА заявки)</small></p>		<p>АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <small>(полный почтовый адрес, или или почтовый адрес)</small></p> <p>634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ТГУ, отдел трансфера технологий, Борило Л.Н.</p> <p>Телефон: (3822) 53-48-45 Телекс: Факс: (3822)53-48-44</p> <p>АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <small>(аналогично при подаче заявки на секретные изобретения)</small></p>	
<p>ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента Российской Федерации на изобретение</p>		<p>В Федеральный институт промышленной собственности Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995</p>	
<p>(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ</p> <p>Способ получения коллоидных растворов оксида цинка в неполярных растворителях</p>			
<p>(71) ЗАЯВИТЕЛЬ <input type="checkbox"/> физическое лицо <input type="checkbox"/> юридическое лицо <small>(Указываются полное имя или наименование и местонахождение или местонахождение, местонахождение в стране и полный почтовый адрес)</small></p> <p>1. Государственное образовательное учреждение Высшего профессионального образования «Томский государственный университет» (ТГУ) 634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина 36</p> <p>И</p> <p>2. Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН (ИОНХ РАН) 119991, Российская Федерация, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31.</p> <p>Данное лицо является <input type="checkbox"/> автором <input type="checkbox"/> правопреемником автора <input checked="" type="checkbox"/> работодателем <input type="checkbox"/> правопреемником работодателя</p> <p><input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> исполнителем (подрядчиком) работ по государственному контракту для нужд <input type="checkbox"/> РФ <input type="checkbox"/> субъекта РФ _____, от имени которой (ого) выступает _____</p>		<p>КОД организации по ОКПО 02069318</p> <p>КОД страны по стандарту ВОИС ST.3 RU</p> <p>КОД организации по ОКПО 02698938</p> <p>КОД страны по стандарту ВОИС ST.3 RU</p>	
<p>Представителем заявителя назначен:</p> <p><input type="checkbox"/> (74) ПАТЕНТНЫЙ ПОВЕРЕННЫЙ <small>(полное имя, регистрационный номер, местонахождение)</small> Телефон: 8(382-2)41-98-85 Телекс: Факс: 8(382-2)53-24-83</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> ОБЩИЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ <small>(полное имя одного из заявителей)</small> Государственное образовательное учреждение Высшего профессионального образования «Томский государственный университет» 634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина 36 Телефон: (3822) 53-48-45 Телекс: Факс: (3822) 53-48-44</p> <p><input type="checkbox"/> ИНОЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ <small>(полное имя, местонахождение)</small> Телефон: 8(382-2)41-98-85 Телекс: Факс: 8(382-2)41-98-85</p>			

Нужные отменить, изменить, заменить с разрешения, представляемого Институтом, является уведомлением о поступлении заявки

Бланк заявления ИЗ /заяв: Минюстом 17.12.2003 рег. № 5334 /лист 1

Количество листов	31	Фамилия лица, принявшего документы
Количество документов об уплате пошлины	1	Жукова М.С.
Количество фотографий/изображений	0	

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ оригиналов документов заявки	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №	
	(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу	ВХОДЯЩИЙ №
<input type="checkbox"/> (86) <i>(регистрационный № международной заявки и дата подачи, установленные получающим ведомством)</i> <input type="checkbox"/> (87) <i>(№ и дата международной публикации международной заявки)</i> <input type="checkbox"/> (96) <i>(№ ЕА заявки и дата подачи заявки, установленные получающим ведомством)</i> <input type="checkbox"/> (97) <i>(№ и дата публикации ЕА заявки)</i>	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <i>(полный почтовый адрес, имя или наименование адресата)</i> 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ТГУ, отдел трансфера технологий, Борило Л.Н. Телефон: (3822) 53-48-45 Телекс: Факс: (3822)53-48-44 АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <i>(заполняется при подаче заявки на секретное изобретение)</i>	
З А Я В Л Е Н И Е о выдаче патента Российской Федерации на изобретение	В Федеральный институт промышленной собственности Бережковская наб., 30, корп.1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995	
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ Способ получения коллоидных растворов оксида цинка в неполярных растворителях		
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ <input type="checkbox"/> физическое лицо <input type="checkbox"/> юридическое лицо <i>(Указывается полное имя или наименование и местожительство или местонахождение, включая название страны и полный почтовый адрес)</i> 1. Государственное образовательное учреждение Высшего профессионального образования «Томский государственный университет» (ТГУ) 634050, Российская Федерация, г.Томск, пр. Ленина 36 И 2. Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН (ИОНХ РАН) 119991, Российская Федерация, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31. Данное лицо является <input type="checkbox"/> автором <input type="checkbox"/> правопреемником автора <input type="checkbox"/> работодателем <input type="checkbox"/> правопреемником работодателя <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> исполнителем (подрядчиком) работ по государственному контракту для нужд <input type="checkbox"/> РФ <input type="checkbox"/> субъекта РФ _____, от имени которой (ого) выступает _____	КОД организации по ОКПО 02069318 КОД страны по стандарту ВОИС ST.3 RU КОД организации по ОКПО 02698938 КОД страны по стандарту ВОИС ST.3 RU	
Представителем заявителя назначен: <input type="checkbox"/> (74) ПАТЕНТНЫЙ ПОВЕРЕННЫЙ <i>(полное имя, регистрационный номер, местонахождение)</i> Телефон: 8(382-2)41-98-85 Телекс: Факс: 8(382-2)53-24-83 <input type="checkbox"/> ОБЩИЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ <i>(полное имя одного из заявителей)</i> Государственное образовательное учреждение Высшего профессионального образования «Томский государственный университет» 634050, Российская Федерация, г.Томск, пр. Ленина 36 Телефон: (3822) 53-48-45 Телекс: Факс: (3822) 53-48-44 <input type="checkbox"/> ИНОЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ <i>(полное имя, местонахождение)</i> Телефон: 8(382-2)41-98-85 Телекс: Факс: 8(382-2)41-98-85		

ЗАЯВЛЕНИЕ НА ПРИОРИТЕТ *(Заполняется только при испрашивании приоритета более раннего, чем дата подачи заявки)*

Прошу установить приоритет изобретения по дате

- 1 подачи первой заявки в государстве-участнике Парижской конвенции по охране промышленной собственности (п.2 ст.19 Патентного закона Российской Федерации) (далее - Закон)
- 2 подачи более ранней заявки (п.4 ст.19 Закона)
- 3 подачи первоначальной заявки (п.5 ст.19 Закона)
- 4 поступления дополнительных материалов к более ранней заявке (п.3 ст.19 Закона)
- 5 приоритета первоначальной заявки (п. 5 ст. 19 Закона)

<input type="checkbox"/> № первой (более ранней, первоначальной) заявки	<input type="checkbox"/> Дата испрашиваемого приоритета	(33) Код страны подачи по стандарту ВОИС ST. 3 <i>(при испрашивании конвенционного приоритета)</i>
1.		
2.		
3.		
ПЕРЕЧЕНЬ ПРИЛАГАЕМЫХ ДОКУМЕНТОВ:	Кол-во л. в 1 экз	Кол-во экз.
<input type="checkbox"/> описание изобретения	6	3
<input type="checkbox"/> перечень последовательностей		
<input type="checkbox"/> формула изобретения (кол-во независимых пунктов формулы 1)	1 (1)	3
<input type="checkbox"/> чертеж(и) и иные материалы		
<input type="checkbox"/> реферат	1	3
<input type="checkbox"/> документ об уплате патентной пошлины: <input type="checkbox"/> за подачу заявки <input type="checkbox"/> за проведение экспертизы по существу	1	1
<input type="checkbox"/> документ, подтверждающий наличие оснований <input type="checkbox"/> для освобождения от уплаты патентной пошлины <input type="checkbox"/> для уменьшения размера патентной пошлины <input type="checkbox"/> для отсрочки уплаты патентной пошлины		
<input type="checkbox"/> копия первой заявки <i>(при испрашивании конвенционного приоритета)</i>		
<input type="checkbox"/> перевод заявки на русский язык		
<input type="checkbox"/> доверенность		
<input type="checkbox"/> ходатайство о проведении экспертизы по существу	1	1
№ фигуры чертежей, предлагаемой для публикации с рефератом		

(72) Автор <i>(указывается полное имя)</i>	Полный почтовый адрес местожительства, включающий официальное наименование страны и ее код по стандарту ВОИС ST. 3
Бузник Вячеслав Михайлович	Российская Федерация, RU, 117647, г. Москва, ул. Капицы, д. 26, кор. 1, кв. 158
Козик Владимир Васильевич	Российская Федерация, RU, 634029, г. Томск, ул. Никитина, 15а, кв.6
Иванов Владимир Константинович	Российская Федерация, RU, 107061, г. Москва, Б. Черкизовская, д.3, к.7, кв.3
Третьяков Юрий Дмитриевич	Российская Федерация, RU, 117333, г. Москва, ул. Губкина, д. 4, кв 85
Шапорев Алексей Сергеевич	Российская Федерация, RU, 617470, Пермский край, г. Кунгур, ул. Микушева, д. 31
<p>Я _____ (полное имя)</p> <p>прошу не упоминать меня как автора при публикации сведений <input type="checkbox"/> о заявке <input type="checkbox"/> о выдаче патента.</p> <p>Подпись автора</p>	
<p>Подпись Проректор по НР ТГУ _____ Г.Е. Дунаевский «_____» января 2009г.</p> <p>Зам. директора ИОНХ РАН _____ К.С. Гавричев «_____» января 2009г.</p>	

ФОРМУЛА

1. Способ получения коллоидных растворов оксида цинка в неполярных растворителях, включающий нагрев реакционной смеси из олеиламина, олеиновой кислоты и неорганического цинксодержащего прекурсора в инертной атмосфере, изотермическую выдержку, добавление полярного растворителя, отделение скоагулировавших наночастиц центрифугированием, редиспергирование осадка в неполярном растворителе, отличающийся тем, что в качестве цинксодержащего прекурсора используют нитрат цинка с осуществлением нагрева реакционной смеси до $80-100^{\circ}\text{C}$ в течение 15-30 минут и последующем нагревом при температуре $200-250^{\circ}\text{C}$ в течение 1-4 часов.
2. Способ по п.1 , отличающейся тем, что в исходную реакционную смесь дополнительно добавляют дифениловый эфир.
3. Способ по п.1 , отличающейся тем, что в исходную реакционную смесь дополнительно добавляют гексадекан.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДА ЦИНКА В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Изобретение относится к области нанотехнологий, к синтезу коллоидных растворов люминесцентных полупроводниковых материалов, применяемых для нанесения полупроводниковых покрытий и в качестве люминесцентных маркеров.

Известен способ синтеза нанокристаллов диоксида церия, способных к образованию коллоидных растворов (Taekyung Yu, Jin Joo, Yong Il Park, Taeghwan Hyeon. Large-Scale Nonhydrolytic Sol–Gel Synthesis of Uniform-Sized Ceria Nanocrystals with Spherical, Wire, and Tadpole Shapes. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, V. 44, P. 7411 –7414), который включает в себя термическую обработку смеси нитрата церия, олеиламина, олеиновой кислоты, триоктиламина при температуре 320°C в инертной атмосфере, выделение и очистку полученных частиц CeO₂ методом замены растворителя и редиспергирование полученных частиц в неполярном растворителе. Недостатком известного метода является то, что он использован только для получения диоксида церия, который характеризуется отсутствием целого ряда функциональных свойств (фотолюминесценция, фотокатализ) по сравнению с оксидом цинка.

Известен способ синтеза квантовых точек оксида цинка, способных к образованию коллоидных растворов (Chang G. Kim, Kiwhan Sung, Taek-Mo Chung, Duk Y. Jung and Yunsoo Kim. Monodispersed ZnO nanoparticles from a single molecular precursor. // *CHEM. COMMUN.*, 2003, P. 2068–2069), который включает в себя термическую обработку раствора [EtZnOⁱPr] в расплаве триоктилфосфидоксида при температуре 160°C в инертной атмосфере в течение 5 часов, выделение и очистку полученных частиц ZnO методом замены растворителя и редиспергирование полученных частиц в неполярном

растворителе. Недостатком известного метода является очень высокая стоимость исходных реагентов, которая приводит к крайне высокой стоимости получаемых материалов, что затрудняет использование данного метода в промышленности.

Известен метод синтеза гексагональных частиц оксида цинка в результате термолиза олеата цинка ([Sang-Hyun Choi, Eung-Gyu Kim, Jongnam Park, Kwangjin An, Nohyun Lee, Sung Chul Kim, and Taeghwan Hyeon. Large-Scale Synthesis of Hexagonal Pyramid-Shaped ZnO Nanocrystals from Thermolysis of Zn-Oleate Complex. // J. Phys. Chem. B, 2005, Vol. 109, No. 31, P. 14792-14794]), который выбран в качестве прототипа. Данный способ синтеза включает в себя синтез олеатного комплекса цинка из хлорида цинка, затем смешивание полученного олеата цинка, олеиламина и олеиновой кислоты, термическую обработку смеси при температуре 300°C в инертной атмосфере, выделение и очистку полученных частиц ZnO методом замены растворителя и редиспергирование полученных частиц в неполярном растворителе. Недостатком известного метода является сложность его осуществления вследствие многостадийности; кроме того, размер частиц ZnO, получаемых в результате синтеза, составляет 30-50 нм, что исключает возможность проявления квантоворазмерных эффектов и затрудняет использование данных частиц в виде коллоидных растворов.

Изобретение направлено на изыскание способа получения коллоидных растворов наночастиц оксида цинка с характерным размером частиц 4-10 нм в неполярных растворителях, характеризующийся пониженной себестоимостью получаемого продукта за счет использования неорганического прекурсора цинка (нитрата цинка).

Поставленная задача решается тем, что способ получения коллоидных растворов оксида цинка в неполярных растворителях, включает нагрев реакционной смеси из олеиламина, олеиновой кислоты и неорганического цинксодержащего прекурсора в инертной атмосфере, изотермическую выдержку, добавление полярного растворителя, отделение скоагулировавших

наночастиц центрифугированием, редиспергирование осадка в неполярном растворителе, но в отличие от прототипа в качестве цинксодержащего прекурсора используют нитрат цинка с осуществлением нагрева реакционной смеси до 80-100⁰ С в течение 15-30 минут и последующем нагревом при температуре 200-250⁰С в течение 1-4 часов. В исходную реакционную смесь дополнительно добавляют дифениловый эфир и гексадекан.

Для синтеза коллоидных растворов оксида цинка используют следующие исходные реагенты: цинка нитрат гексагидрат ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ч.д.а., Aldrich), олеиламин ($C_{18}H_{37}N$, тех., Fluka), олеиновая кислота ($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$, ч.д.а., Fluka), гексадекан ($C_{16}H_{34}$, ч., Химмед), дифениловый эфир ($C_{12}H_{10}O$, ч.д.а., Fluka). В ходе синтеза для очистки и формирования коллоидных растворов используют также следующие растворители: ацетон (C_3H_6O , ч., Химмед), гептан (C_7H_{16} , эталонный, Экрос). Синтез проводят в трехгорлой колбе в инертной атмосфере (аргон, ч.) с использованием обратного водяного холодильника для предотвращения испарения легкокипящих компонентов реакции. Для синтеза заданные количества нитрата цинка, олеиламина, олеиновой кислоты и гексадекана помещают в колбу и нагревают до 80-100⁰С с последующей выдержкой при данной температуре в течение 15-30 минут. Нагрев осуществляют при помощи колбонагревателя с контролем температуры реакционной смеси с использованием выносной термодары. Изотермическая выдержка при данной температуре приводит к полному растворению нитрата цинка в реакционной среде с формированием карбоксилатов цинка (олеата цинка). После полного растворения нитрата цинка к реакционной смеси добавляют заданное количество дифенилового эфира, после чего колбу нагревают до температуры 150-320⁰С с последующей изотермической выдержкой при данной температуре в течение 60-240 минут.

Полученный раствор охлаждают, добавляют к нему 3-кратный избыток ацетона, после чего наблюдается выпадение белого осадка (коагулировавших

коллоидных частиц оксида цинка). Осадок отделяют центрифугированием, после чего редиспергируют его в гептане.

Анализ полученных коллоидных растворов производят с использованием методов оптической спектроскопии (на спектрофотометре OceanOptics QE-6500 с последующим определением положения края полосы поглощения, расчетом ширины запрещенной зоны оксида цинка и расчетом размеров частиц с использованием модели эффективных масс) и просвечивающей электронной микроскопии (на просвечивающем электронном микроскопе Leo 912AB с последующим определением из фотографий размера 200-300 частиц и определением среднего размера частиц). Согласно литературным данным, механизм формирования оксида цинка из ионов Zn^{2+} в описанных выше условиях заключается в высокотемпературном сольволизе карбоксилата цинка с образованием связи Zn-OH; в ходе последующей дегидратации происходит образование ZnO.

Было установлено, что синтез при температурах ниже $175^{\circ}C$ не приводит к формированию коллоидных частиц оксида цинка. Также было показано, что термическая обработка при температурах выше $275^{\circ}C$ приводит к формированию полидисперсного продукта, содержащего частицы кристаллического оксида цинка размером 10-10000 нм. В то же время, в диапазоне $200-250^{\circ}C$ наблюдается формирование коллоидных частиц оксида цинка, растворимых в неполярных растворителях. Исследование влияния температуры синтеза на микроморфологию получаемых частиц показало, что увеличение температуры синтеза закономерно приводит к увеличению среднего размера частиц как по данным оптической спектроскопии, так и по данным ПЭМ. В то же время, увеличение продолжительности синтеза также способствует некоторому снижению среднего размера частиц, что может свидетельствовать о растворимости частиц ZnO в реакционной среде. Было также исследовано влияние добавление в реакционную среду инертного высококипящего растворителя (гексадекана). Было установлено, что добавление гексадекана закономерно способствует снижению размера

частиц. Таким образом, варьирование исследованных нами параметры синтеза (температура, продолжительность, состав реакционной среды) позволяет получать коллоидные растворы ZnO с характерным размером частиц 4-10 нм.

Пример 1.

Для приготовления коллоидных растворов оксида цинка 0,600 г нитрата цинка, 20 мл олеиламина, 2 мл олеиновой кислоты помещают в реактор (трехгорлую колбу) с инертной атмосферой (аргон), нагревают до 90°C, выдерживают при этой температуре 15 минут, добавляют 2 мл дифенилового эфира, нагревают смесь до 250°C, выдерживают при данной температуре 1 час. К полученному раствору добавляют 60 мл ацетона, выпавший осадок отделяют центрифугированием, отцентрифугированный осадок растворяют в 10 мл гептана для получения оптически прозрачного коллоидного раствора. Полученные коллоидные частицы имеют характерный размер 8 нм.

Пример 2.

Для приготовления коллоидных растворов оксида цинка 0,600 г нитрата цинка, 10 мл олеиламина, 10 мл гексадекана, 2 мл олеиновой кислоты помещают в реактор (трехгорлую колбу) с инертной атмосферой (аргон), нагревают до 90°C, выдерживают при этой температуре 15 минут, добавляют 2 мл дифенилового эфира, нагревают смесь до 250°C, выдерживают при данной температуре 1 час. К полученному раствору добавляют 60 мл ацетона, выпавший осадок отделяют центрифугированием, отцентрифугированный осадок растворяют в 10 мл гептана для получения оптически прозрачного коллоидного раствора. Полученные коллоидные частицы имеют характерный размер 6 нм.

Пример 3.

Для приготовления коллоидных растворов оксида цинка 0,600 г нитрата цинка, 10 мл олеиламина, 10 мл гексадекана, 2 мл олеиновой кислоты помещают в реактор (трехгорлую колбу) с инертной атмосферой (аргон), нагревают до 90°C, выдерживают при этой температуре 15 минут, нагревают

смесь до 200°C, выдерживают при данной температуре 4 час. К полученному раствору добавляют 60 мл ацетона, выпавший осадок отделяют центрифугированием, отцентрифугированный осадок растворяют в 10 мл гептана для получения оптически прозрачного коллоидного раствора.

Полученные коллоидные частицы имеют характерный размер 5 нм.

Таким образом, разработанный метод синтеза позволяет получать коллоидные растворы наночастиц оксида цинка в неполярных растворителях.

Преимуществами настоящего изобретения являются использование в качестве цинкового прекурсора нитрата цинка, что позволит значительно снизить стоимость синтеза за счет отказа от использования дорогостоящих цинкорганических реагентов, и одностадийность процесса, что приводит к сокращению числа технологических стадий и, как следствие, упрощению и удешевлению производства.