

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237749**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **395979**

(51) Int.Cl.  
**C01G 5/00 (2006.01)**  
**B82B 3/00 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **16.08.2011**

(54)

**Sposób syntezy nanocząstek srebra**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**26.03.2012 BUP 07/12**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.05.2021 WUP 11/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TOMASZ KOŹLECKI, Wrocław, PL**  
**HELENA TETERYCZ, Wrocław, PL**  
**ADAM SOKOŁOWSKI, Wrocław, PL**  
**IZABELA POŁOWCZYK, Wrocław, PL**  
**WOJCIECH SAWIŃSKI, Wałbrzych, PL**  
**IRENA MALISZEWSKA, Wrocław, PL**  
**JOLANTA SZYDŁO, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Regina Kozłowska**

**PL 237749 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy nanocząstek srebra, o potencjalnym zastosowaniu w farmacji, kosmetyce i elektronice.

W międzynarodowym zgłoszeniu patentowym nr WO2006026026 ujawniono sposób syntezy nanocząstek srebra o rozmiarze poniżej 25 nm, w wyniku reakcji w roztworze wodnym zawierającym nieorganiczne lub organiczne sole srebra, oksyetylenowany monooleaurynian sorbitanu i tetrametyloetylenodiaminy w temperaturze pokojowej lub podwyższonej. Otrzymane nanocząstki wykazywały aktywność bakteriobójczą.

W japońskim zgłoszeniu patentowym nr JP2008156720 ujawniono sposób syntezy nanocząstek srebra w obecności polietylenoiminy i tetraoctanu etylenodiaminy, przy wykorzystaniu formaldehydu jako czynnika redukującego. Stwierdzono, że dla uzyskania dobrych rezultatów jest też wymagany dodatek poliwinylpiperolidonu i niezidentyfikowanego czynnika hydrofobizującego. Do mieszaniny reakcyjnej dodawano też sole metali, takich jak miedź i nikiel. Metoda ta pozwala na syntezę nanocząstek srebra o rozmiarze rzędu 20 nm.

W chińskim opisie patentowym CN101695756 ujawniono sposób syntezy mieszanych nanocząstek Au-Ag w wielowarstwowym filmie polielektrolitowym, zbudowanym metodą layer-by-layer z warstw polietylenoiminy i poli(kwasu akrylowego) lub poli(kwasu metakrylowego). Otrzymane podłoże z warstwą filmu było nasączone roztworami kwasu chlorozłotowego i azotanu srebra, a następnie poddane redukcji termicznej w piecu. Otrzymane nanocząstki wykazywały interesujące własności plazmonowe, co stwarzało duży potencjał aplikacyjny w katalizie i fotonice.

W międzynarodowym zgłoszeniu patentowym nr WO2010010026 ujawniono sposób syntezy nanocząstek metali, w tym ołowiu, cynku, bizmutu, platyny srebra i miedzi charakteryzujący się tym, że proces redukcji odpowiednich tlenków, wodorotlenków, kompleksów bądź soli metali jest prowadzony w roztworach polioli o masie cząsteczkowej 2000 do 18000, mających od 1 do 10 wolnych grup hydroksylowych. Uzyskano w ten sposób nanocząstki o rozmiarze od 20 do 200 nm.

W międzynarodowym zgłoszeniu patentowym WO2011029215 ujawniono sposób syntezy nanocząstek srebra prowadzonej w stanie stałym, przez zmieszanie soli srebra, polimeru rozpuszczalnego w wodzie, który pełnił jednocześnie rolę czynnika ochronnego i reduktora, a następnie mielenie przy pomocy młynka wysokoobrotowego. Prowadzenie reakcji w fazie stałej zmniejszyło koszty produkcji i transportu nanocząstek srebra.

W europejskim opisie patentowym EP2298471 przedstawiono sposób syntezy nanocząstek srebra o rozmiarze od 1 do 30 nm, pokrytych warstwą substancji organicznej, będącej alkoholem o liczbie atomów węgla mieszczącej się w przedziale od 1 do 12. Sposób polega na zmieszaniu mikrocząstek soli srebrowych w rozpuszczalniku alkoholowym i obróbkę termiczną powstałej zawiesiny, prowadzącą do powstania opisanych powyżej nanocząstek.

W zgłoszeniu patentowym USA nr US2011011208 ujawniono sposób syntezy nanocząstek srebra z wykorzystaniem etanoloaminy. W pierwszym etapie etanoloamina reaguje polimerem polialkilenoglicydydowym bądź kopolimerem poli(styren-co-bezwodnik maleinowy), tworząc nowy szczepiony polimer, który jest zdolny do redukcji soli srebrowych, dając nanocząstki srebra. Amfifilowa struktura polimeru stabilizuje otrzymane nanocząstki, nie dopuszczając do ich agregacji w roztworze wodnym.

Sposób wytwarzania kompozycji nanocząstek metalu znany z koreańskiego opisu patentowego nr KR100661621, obejmuje: mieszanie soli zawierającej metal, rozpuszczalnik, środek powierzchniowo czynny, polimer rozpuszczalnego w wodzie i związek sacharydowy w celu otrzymania kompozycji do tworzenia nanocząstek metalu; a następnie obróbka cieplna kompozycji do formowania metalowych nanocząstek. Związek sacharydowy jest wybrany z grupy obejmującej kwas stearynowy, kwas palmitynowy, kwas laurynowy, kwas oleinowy, kwas behenowy cukru, cukrowy kwas erukowy, w którym zawartość związku sacharydowego wynosi 3 do 50 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych soli zawierającej metal. Temperatura obróbki cieplnej wynosi 30 do 90°C. Sól zawierająca metal jest co najmniej jedną wybraną z grupy składającej się z azotanu srebra ( $\text{AgNO}_3$ ) i srebra kwasu octowego ( $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ). Środek powierzchniowo czynny jest co najmniej jednym wybranym z grupy składającej się z monooleaurynianu polietyleno (20) sorbitanu, w którym zawartość środka powierzchniowo czynnego wynosi 3 do 30 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych soli zawierającej metal. Rozpuszczalny w wodzie polimer jest co najmniej jednym wybranym z grupy obejmującej poliwinylpiperolidon, alkohol poliwinylowy, 4-styrenosulfonian polisodu i kwas poliakrylowy, w którym zawartość roz-

puszczalnego w wodzie polimeru wynosi 5 do 50 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych soli zawierającej metal. Rozpuszczalnikiem jest co najmniej jeden wybrany z grupy obejmującej wodę destylowaną, N-metylopirolidon, wodę, etanol i propanol, w którym ilość rozpuszczalnika wynosi 5 do 50 części wagowych w przeliczeniu na 100 części wagowych soli zawierającej metal.

Istota sposobu, według wynalazku polega na tym, że wodny roztwór prekursora o stężeniu wagowym 0,067%, korzystnie jest wodnym roztworem prekursora wybranego z grupy: octanu srebra, azotan srebra, fluorku srebra, siarczanu srebra, zawierającym jony srebrowe  $Ag^+$ , miesza się z wodnym roztworem surfaktantu niejonowego wybranego z grupy obejmującej: grupy obejmującej oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu o HLB = 13,5, oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy, oksyetylenowany oleinian sorbitanu o HLB = 15, oksyetylenowany trioleinian sorbitanu o HLB = 11, oksyetylenowany ester metylowy kwasu sterarynowego o HLB = 16,9, 2-cycloheksyletylo  $\beta$ -D-maltozyd, kopolimer triblokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB = 24, N-tlenek tetradecylodimetyloaminy, oraz wodnym roztworem polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu wybranego z grupy: polietylenoimina i/lub polialliloaminy i/lub chitozan o średniej masie cząsteczkowej w zakresie 1800–1000000 o stężeniu 4,3% wagowych, a w otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jonów srebra  $Ag^+$  0,01675% wagowych, surfaktantu niejonowego od 0,2 do 1,25% wagowych, polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu 0,0344% wagowego, przy czym podczas mieszania dodaje się wodny roztwór reduktora wybranego z grupy: kwas askorbinowy, chlorowodorek hydroksyloaminy, siarczan hydrazyny, formaldehyd, cytrynian sodu, kwas cytrynowy, o stężeniu od 0,88% wagowego.

Sposób pozwala na otrzymanie nanocząstek srebra o rozmiarach od 3 nm do 50 nm.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładach realizacji.

#### Przykład 1

Sposób syntezy nanocząstek srebra polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 5 ml roztworu prekursora w postaci wodnego roztworu octanu srebra o stężeniu wagowym 0,067%, 5 ml 5% wodnego roztworu surfaktantu niejonowego, będącego oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu o HLB = 13,5, 0,16 ml 4,3% wodnego roztworu polietylenoimini o średniej masie cząsteczkowej 10000 i ponadto do mieszaniny dodaje się 9,84 ml wody. W otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jony srebra  $Ag^+$  o stężeniu 0,01675% wagowych, surfaktantu niejonowego 1,25% wagowych, polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu 0,0344% wagowego. Całość miesza się na mieszadle magnetycznym, z prędkością obrotową 1000 obr./min i jednocześnie przy pomocy pompy perystaltycznej dodaje się reduktor z szybkością 1 ml/min, w ilości 1 ml wodnego roztworu kwasu askorbinowego o stężeniu 0,88%.

#### Przykład 2

Sposób syntezy nanocząstek srebra polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 5 ml prekursora w postaci wodnego roztworu octanu srebra o stężeniu wagowym 0,067%, 2 ml 5% wodnego roztworu surfaktantu niejonowego, będącego oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu o HLB = 13,5, oraz 0,16 ml 4,3% wodnego roztworu polialliloaminy o średniej masie cząsteczkowej 25000, ponadto do mieszaniny dodaje się 12,84 ml wody. W otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jony srebra  $Ag^+$  o stężeniu 0,01675% wagowych, surfaktantu niejonowego 0,5% wagowych, polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu 0,0344% wagowego. Całość miesza się na mieszadle magnetycznym, z prędkością obrotową 1000 obr./min i jednocześnie przy pomocy pompy perystaltycznej dodaje się reduktor z szybkością 1 ml/min, w postaci 1 ml wodnego roztworu kwasu askorbinowego o stężeniu 0,88%.

#### Przykład 3

Sposób syntezy nanocząstek srebra polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 5 ml prekursora w postaci wodnego roztworu octanu srebra o stężeniu wagowym 0,067%, 0,8 ml 5% wodnego roztworu surfaktantu niejonowego, będącego oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu o HLB = 13,5, oraz 0,16 ml 4,3% wodnego roztworu chitozanu pozyskanego z krewetek, ponadto do mieszaniny dodaje się 14,04 ml wody. W otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jony srebra  $Ag^+$  o stężeniu 0,01675% wagowych, surfaktantu niejonowego 0,2% wagowych, polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu 0,0344% wagowego. Całość miesza się na mieszadle magnetycznym, z prędkością obrotową 1000 obr./min i przy pomocy pompy perystaltycznej dodaje się reduktor z szybkością 1 ml/min w postaci 1 ml wodnego roztworu kwasu askorbinowego o stężeniu 0,88%.

#### Przykład 4

Sposób syntezy nanocząstek srebra polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 5 ml prekursora w postaci wodnego roztworu octanu srebra o stężeniu wagowym 0,067%, 0,8 ml 5% wodnego roztworu surfaktantu niejonowego, będącego oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu o HLB = 13,5, oraz 0,16 ml 4,3% wodnego roztworu polietylenoiminy o średniej masie cząsteczkowej 10000, ponadto do mieszaniny dodaje się 14,04 ml wody. W otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jony srebra  $Ag^+$  o stężeniu 0,01675% wagowych, surfaktantu niejonowego 0,2% wagowych, polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu 0,0344% wagowego. Całość miesza się na mieszadle magnetycznym, z prędkością obrotową 200 obr./min i przy pomocy pompy perystaltycznej dodaje się reduktor z szybkością 1 ml/min w postaci 1 ml wodnego roztworu kwasu askorbinowego o stężeniu 0,88%.

#### Przykład 5

Sposób syntezy nanocząstek srebra polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 5 ml prekursora w postaci wodnego roztworu octanu srebra o stężeniu wagowym 0,067%, 0,8 ml 5% roztworu wodnego surfaktantu niejonowego, będącego oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu o HLB = 13,5, oraz 0,16 ml 4,3% wodnego roztworu polietylenoiminy o średniej masie cząsteczkowej 10000, ponadto do mieszaniny dodaje się 14,04 ml wody. W otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jony srebra  $Ag^+$  o stężeniu 0,01675% wagowych, surfaktantu niejonowego 0,2% wagowych, polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu 0,0344% wagowego. Całość miesza się na homogenizatorze, z prędkością obrotową 10000 obr./min i przy pomocy pompy perystaltycznej dodaje się reduktor z szybkością 1 ml/min w postaci 1 ml wodnego roztworu kwasu askorbinowego o stężeniu 0,88%.

#### Przykład 6

Sposób syntezy nanocząstek srebra polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 5 ml prekursora w postaci wodnego roztworu octanu srebra o stężeniu wagowym 0,067%, 0,8 ml 5% wodnego roztworu surfaktantu niejonowego, będącego oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu o HLB = 13,5, oraz 0,16 ml 4,3% wodnego roztworu polietylenoiminy o średniej masie cząsteczkowej 10000, ponadto do mieszaniny dodaje się 14,04 ml wody. W otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jony srebra  $Ag^+$  o stężeniu 0,01675% wagowych, surfaktantu niejonowego 0,2% wagowych, polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu 0,0344% wagowego. Całość miesza się na homogenizatorze, z prędkością obrotową 39000 obr./min i przy pomocy pompy perystaltycznej dodaje się reduktor z szybkością 0,1 ml/min w postaci 0,1 ml wodnego roztworu kwasu askorbinowego o stężeniu 8,8%.

#### Przykład 7

Sposób syntezy nanocząstek srebra polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 5 ml prekursora w postaci wodnego roztworu octanu srebra o stężeniu wagowym 0,067%, 5 ml 5% wodnego roztworu surfaktantu niejonowego, będącego oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu o HLB = 13,5 oraz 0,16 ml 4,3% wodnego roztworu polietylenoiminy o średniej masie cząsteczkowej 1000000, ponadto do mieszaniny dodaje się 9,84 ml wody. W otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jony srebra  $Ag^+$  o stężeniu 0,01675% wagowych, surfaktantu niejonowego 1,25% wagowych, polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu 0,0344% wagowego. Całość miesza się na mieszadle magnetycznym, z prędkością obrotową 1000 obr./min i przy pomocy pompy perystaltycznej dodaje się reduktor z szybkością 4 ml/min w postaci 1 ml wodnego roztworu kwasu askorbinowego o stężeniu 0,88%.

#### Przykład 8

Sposób syntezy nanocząstek srebra polega na tym, że przygotowuje się mieszaninę składającą się z 5 ml prekursora w postaci wodnego roztworu octanu srebra o stężeniu wagowym 0,067%, 5 ml 5% roztworu wodnego surfaktantu niejonowego, będącego oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu o HLB = 13,5 oraz 0,16 ml 4,3% wodnego roztworu polietylenoiminy o średniej masie cząsteczkowej 60000, ponadto do mieszaniny dodaje się 9,84 ml wody. W otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jony srebra  $Ag^+$  o stężeniu 0,01675% wagowych, surfaktantu niejonowego 1,25% wagowych, polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu 0,0344% wagowego. Całość miesza się na mieszadle magnetycznym, z prędkością obrotową 1000 obr./min i przy pomocy pompy perystaltycznej dodaje się reduktor z szybkością 0,125 ml/min w ilości 1 ml wodnego roztworu kwasu askorbinowego o stężeniu 0,88%.

**Przykład 9**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym, piątym, szóstym siódmym lub ósmym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy.

**Przykład 10**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym, piątym, szóstym siódmym lub ósmym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany oleinian sorbitanu o HLB = 15.

**Przykład 11**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym, piątym, szóstym siódmym lub ósmym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany trioleinian sorbitanu o HLB = 11.

**Przykład 12**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym, piątym, szóstym, siódmym lub ósmym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest oksyetylenowany ester metylowy kwasu sterarynowego o HLB = 16,9.

**Przykład 13**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym, piątym, szóstym siódmym lub ósmym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest 2-cycloheksyletylo  $\beta$ -D-maltozyd.

**Przykład 14**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym, piątym, szóstym, siódmym lub ósmym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest kopolimer triblokowy tlenu etylenu i tlenu propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB = 24.

**Przykład 15**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie pierwszym, drugim, trzecim, czwartym, piątym, szóstym, siódmym lub ósmym z tą różnicą, że surfaktantem niejonowym jest N-tlenek tetradecylodimetyloaminy.

**Przykład 16**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie od pierwszego do piętnastego, z tą różnicą, że prekursorem jest wodny roztwór azotanu srebra.

**Przykład 17**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie od pierwszego do piętnastego, z tą różnicą, że prekursorem jest wodny roztwór siarczanu srebra.

**Przykład 18**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie od pierwszego do piętnastego, z tą różnicą, że prekursorem jest wodny roztwór fluorku srebra.

**Przykład 19**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie od pierwszego do piętnastego, z tą różnicą, że reduktorem jest wodny roztwór formaldehydu.

**Przykład 20**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie od pierwszego do piętnastego, z tą różnicą, że reduktorem jest wodny roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy.

**Przykład 21**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie od pierwszego do piętnastego, z tą różnicą, że reduktorem jest wodny roztwór siarczanu hydrazyny.

**Przykład 22**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie od pierwszego do piętnastego, z tą różnicą, że reduktorem jest wodny roztwór cytrynianu sodu.

**Przykład 23**

Sposób syntezy nanocząstek srebra przebiega jak w przykładzie od pierwszego do piętnastego, z tą różnicą, że reduktorem jest wodny roztwór kwasu cytrynowego.

## Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób syntezy nanocząstek srebra, w którym roztwór prekursora o stężeniu wagowym 0,067% zawierającego jony srebrne  $\text{Ag}^+$  miesza się z polimerem rozpuszczalnym w wodzie i środkiem powierzchniowo czynnym, **znamienny tym**, że wodny roztwór prekursora o stężeniu wagowym 0,067%, który korzystnie jest wodnym roztworem prekursora wybranego z grupy: octanu srebra, azotanu srebra, fluorku srebra, siarczanu srebra, zawierającym jony srebrne  $\text{Ag}^+$ , miesza się z wodnym roztworem surfaktantu niejonowego wybranego z grupy obejmującej oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu o HLB = 13,5, oksyetylenowany nasycony alkohol łojowy, oksyetylenowany oleinian sorbitanu o HLB = 15, oksyetylenowany trioleinian sorbitanu o HLB = 11, oksyetylenowany ester metylowy kwasu sterarynowego o HLB = 16,9, 2-cycloheksyletylo  $\beta$ -D-maltozyd, kopolimer triblokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu o średniej masie cząsteczkowej powyżej 8000 Da i HLB = 24, N-tlenek tetradecylodimetyloaminy, oraz wodnym roztworem polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu wybranego z grupy: polietylenoimina i/lub polialliloamina i/lub chitozan o średniej masie cząsteczkowej w zakresie 1800–1000000 o stężeniu 4,3% wagowych, a w otrzymanym roztworze stężenia składników wynoszą: prekursora zawierającego jonów srebra  $\text{Ag}^+$  0,01675% wagowych, surfaktantu niejonowego od 0,2 do 1,25% wagowych, polimeru zawierającego w swojej strukturze atomy azotu 0,0344% wagowych, przy czym podczas mieszania dodaje się wodny roztwór reduktora wybranego z grupy: kwas askorbinowy, chlorowodorek hydroksyloaminy, siarczan hydrazyny, formaldehyd, cytrynian sodu, kwas cytrynowy, o stężeniu od 0,88% wagowych.