

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 919

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)
C01G 5/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2017-806**
(22) Přihlášeno: **14.12.2017**
(40) Zveřejněno: **21.08.2019**
(Věstník č. 34/2019)
(47) Uděleno: **10.07.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **21.08.2019**
(Věstník č. 34/2019)

(56) Relevantní dokumenty:

Zhiguo Liu et al.: Synthesis of polyethylenimine (PEI) functionalized silver nanoparticles by a hydrothermal method and their antibacterial activity study, *Material Science and Engineering C* 42 (2014) 31-37; H.J.Lee et al.: Novel Synthesis of Ultra-small silver nanoparticles with high antimicrobial activity, *Advanced Materials Research Vols. 47-50* (2008) pp 1080-1083.
CZ 306353 B6.

(73) Majitel patentu:

Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, CZ

(72) Původce:

RNDr. Jana Soukupová, Ph.D., Olomouc, Hejčín,
CZ

prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D., Olomouc, Hejčín,
CZ

(74) Zástupce:

HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:

Způsob přípravy koncentrované, agregačně stabilní disperze nanočástic stříbra, disperze a její použití

(57) Anotace:

Způsob přípravy disperze nanočástic stříbra, ve kterém se uvede do kontaktu v roztoku rozvětvený polyethylenimin s alespoň jedním prekurzorem nanočástic stříbra obsahujícím kationty stříbra, za teploty alespoň 40 °C a/nebo za působení UV záření. Disperze sestávající z nanočástic stříbra, rozpouštědla, a rozvětveného polyethyleniminu, kde poměr stříbra k rozvětvenému polyethyleniminu je 1 až 9 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu, s výhodou je poměr 5 až 9, výhodněji 5,5 až 7 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu. Dispergovatelný prášek, který obsahuje nanočástice stříbra a rozvětvený polyethylenimin, kde poměr stříbra k rozvětvenému polyethyleniminu je 1 až 9 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu, s výhodou je poměr 5 až 9, výhodněji 5,5 až 7 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu.

CZ 307919 B6

Způsob přípravy koncentrované, agregačně stabilní disperze nanočástic stříbra, disperze a její použití

5 Oblast techniky

Vynález se týká přípravy koncentrované (až 150 g Ag/dm³), agregačně dlouhodobě stabilní disperze nanočástic stříbra. Tato disperze je převeditelná do podoby prášku vysušením, a zpětně převeditelná do disperze bez změny základních vlastností nanočástic.

Dosavadní stav techniky

15 Nanočástice stříbra bývají obvykle připravovány v podobě zředěných disperzí, které i přes nízkou koncentraci vyžadují povrchovou modifikaci s cílem jejich stabilizace vůči agregaci. Sklon k agregaci je dán lyofobním charakterem těchto částic vůči disperznímu mediu. Nanočástice stříbra mohou být obecně připraveny buď dispergačním způsobem, nebo tzv. kondenzačním způsobem. Prvně zmíněný přístup zahrnuje dispergaci makroskopického materiálu do podoby menších –
 20 ideálně nanoskopických – objektů. V případě kondenzačních metod jde o proces opačný. Za pomoci redukčního činidla dochází k redukci prekursoru nanočástic, kterým je typicky sůl obsahující stříbrný kation. V obou případech je ale nutné nanočástice stříbra povrchově modifikovat, aby bylo zabráněno jejich nežádoucí agregaci. Mezi nejčastěji používané povrchové modifikátory patří obecně tzv. povrchově aktivní látky (označované také jako surfaktanty) či
 25 polymery [Kvitek L.; Panacek A.; Soukupova J.; Kolar M.; Vecerova R.; Pucek R.; Holecova M.; Zboril R. Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 5825 – 583]. Mezi nejčastěji používané polymery, výrazným způsobem upravujícím agregátní chování takových systémů, patří citrát sodný, dodecylsulfát sodný, polyoxyethylen monooleáty, polyakrylát sodný, polyethylenglykoly, polyvinylpyrolidony, polyvinylalkoholy [Soukupova J.; Kvitek L.; Panacek
 30 A.; Nevecna T.; Zboril R. Materials Chemistry and Physics, 111 (2008) 77 – 81; Panacek A.; Pucek R.; Hrbac J.; Nevecna T.; Steffkova J.; Zboril R.; Kvitek L. Chemistry of Materials, 26 (2014) 1332–1339; Ranoszek-Soliwoda K.; Tomaszewska E.; Socha E.; Krzyczmonik P.; Ignaczak A.; Orłowski P.; Krzyzowska M.; Celichowski G.; Grobelny J. Journal of Nanoparticle Research, 19 (2017) 273]. Až na výjimky, které budou popsány níže, jsou v odborné literatuře publikovány syntetické postupy umožňující přípravu disperzí s koncentrací stříbra, ve formě
 35 nanočástic, do jednotek g·dm⁻³. Nevýhodou je komplexnost/složitost systémů a postupů, jakými jsou tyto disperze připravovány.

40 Příprava patrně nejkoncentrovanější disperze byla publikována v roce 2011 G. Changem a spol. [Journal of Nanoparticle Research, 13 (2011) 2689–2695]. Disperze byla připravena pomocí hydrotermální redukce za použití poly[(2-ethyl-dimethylamminoethylmetakrylát ethylsulfát)-co-(1-vinylpyrrolidonu)] jakožto redukčního a stabilizačního činidla a dusičnanu stříbrného jako prekursoru nanočástic stříbra. Směs výše zmíněného kopolymeru, s molekulovou hmotností 1000000, a prášku AgNO₃ byla zahřívána při teplotě 170 °C po dobu 30 minut v autoklávu.
 45 Výsledkem byla disperze s koncentrací stříbra rovnou 635 g/dm³. Nicméně připravená disperze byla silně polydisperzní, což je z hlediska aplikačního zcela nežádoucí. Zásadní nevýhodou tohoto přístupu je specifický kopolymer a podmínky, za kterých jsou nanočástice připravovány, a to vysoká teplota a použití autoklávu.

50 Další postup přípravy vysoce koncentrované disperze byl publikován v roce 2016 A. Kumarem a kol. [Journal of Colloid and Interface Science, 470 (2016) 196–203]. V tomto případě byla připravena disperze o koncentraci stříbra rovné 196 g/dm³. Dusičnan stříbrný je v rámci této syntézy nejprve převeden na amonný komplex, který je v následném kroku zredukován pomocí resorcinolu jako redukčního činidla. S ohledem na fakt, který byl zmíněn výše, bylo nutné vzniklé nanočástice stabilizovat. Pro tyto účely byla použita arabská guma. pH systému bylo 9 a

teplota reakční směsi byla cca 50 °C. Prodleva mezi přísady jednotlivých reakčních komponent byla 8 až 60 minut. Díky takto specifickému procesu přípravy nanočástic bylo možné získat poměrně monodisperzní systém. S ohledem na variaci jednotlivých proměnných, tj. teploty, pH, prodlevy přísad jednotlivých reakčních komponent, byly získány částice ve velikostním rozsahu 12 až 80 nm. Nevýhodou tohoto systému je nejen jeho značná složitost, ale i komplexnost přípravy disperze zahrnující řadu proměnných.

Výrazně zředěnější disperzi, ale přesto bezesporu ještě stále spadající do oblasti vysoce koncentrovaných disperzí, připravili v roce 2003 I. Sondi a kol. [Journal of Colloid and Interface Science, 260 (2003) 75 – 81]. Jejich disperze měly koncentraci stříbra přibližně 30 g/dm³. K přípravě disperze byl použit dusičnan stříbrný jako prekurzor nanočástic stříbra, Daxad 19 byl použit jako povrchový modifikátor a kyselina askorbová jako redukční činidlo. Autoři také tvrdí, že bylo možné takto připravené disperze po centrifugaci vysušit při nízké teplotě (avšak konkrétní údaj o teplotě chybí) a následně redispersovat za použití ultrazvuku (avšak opět data chybí). Stejně modifikační činidlo, tj. Daxad, bylo použito při přípravě disperze s finální koncentrací stříbra rovnou 100 g/dm³. Tuto syntézu publikoval v roce 2009 A. Jituanu a spol. [Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 9 (2009) 1891–1896]. Při typické přípravě disperze byl použit dusičnan stříbrný jako prekurzor nanočástic stříbra, diethylen glykol jako redukční činidlo a Daxad 11G jako modifikační činidlo stabilizující vznikající nanočástice stříbra. Redukce probíhá poté při teplotě 170 °C.

V roce 2015 se syntézou využívající redukční a stabilizační vlastnosti polyethyleniminu zabývali A. Shahzad a spol. [RCS Advanced, 5 (2015) 28652–28661]. Za použití polyethyleniminu jako redukčního a stabilizačního činidla a dusičnanu stříbrného jako prekurzoru nanočástic stříbra připravili disperzi s koncentrací stříbra cca 20 g/dm³. Syntéza ale trvala 10 hodin, pH reakční směsi bylo 10 a polyethylenimin s molekulovou hmotností 750000 byl přidáván ve značném nadbytku, aby byl v dalším kroku cíleně odstraňován.

Výše uvedené přístupy k přípravě vysoce koncentrovaných disperzí sice nabízejí možnosti, jak takové disperze připravit, ale ve většině případů se jedná o přístupy používající specifické stabilizační prostředky či specifické redukční látky. Všechny také zahrnují poměrně komplikovaný a časově náročný syntetický postup. Právě vůči všem těmto aspektům se vymezuje podávaná patentová přihláška. Úkolem předkládaného vynálezu je poskytnout jednoduchý způsob s minimem reakčních komponent, kterým lze připravit vysoce koncentrované, úzce disperzní, v čase agregátně stabilní disperze, které je možné převést do podoby prášku a zpět do podoby vysoce koncentrované disperze se zachováním základních částicových charakteristik obsažených nanočástic.

40 Podstata vynálezu

Vynález poskytuje způsob přípravy koncentrované (až 150 g Ag/dm³), agregáčně dlouhodobě stabilní disperze nanočástic stříbra, poskytuje i tuto stabilní disperzi, a rovněž stabilní zpětně dispergovatelný prášek. Pro přípravu disperze postačují dvě reakční komponenty, příprava je jednoduchá, lze ji provádět za mírných podmínek a s minimálním laboratorním vybavením.

Předmětem předkládaného vynálezu je v prvním aspektu způsob přípravy agregáčně dlouhodobě stabilní disperze nanočástic stříbra. Při tomto způsobu se uvede do kontaktu v roztoku rozvětvený polyethylenimin (PEI) s alespoň jedním prekurzorem nanočástic stříbra obsahujícím kationty stříbra, za teploty alespoň 40 °C a/nebo za působení UV záření. Tím dojde k termálně nebo UV zářením indukované redukci kationtů stříbra za tvorby systému úzce disperzních nanočástic stříbra. Rozvětvený polymerní řetězec PEI plní funkci redukční i stabilizační, a nejsou tedy nutná další stabilizační nebo redukční činidla.

Teplota alespoň 40 °C nebo působení UV záření zajišťuje získání téměř monodisperzní disperze, která je vhodná pro většinu aplikací.

5 V jednom výhodném provedení se nejprve připraví roztok rozvětveného polyethyleniminu, tento roztok se zahřeje na teplotu alespoň 40 °C, a následně se přidá roztok prekursoru obsahujícího kationty stříbra.

10 Prekurzorem obsahujícím kationty stříbra je sůl nebo komplexní sloučenina stříbra, která je rozpustná v použitém rozpouštědle. Rozpouštědlem může být s výhodou polární rozpouštědlo, jako je voda, dimethylformamid, methanol, ethanol, aceton, propanol, amoniak. Prekurzorem může být s výhodou dusičnan stříbrný, chloristan stříbrný, fluorid stříbrný, tetrafluoroboritan stříbrný, nebo vodorozpustný komplex stříbrných iontů jako např. diaminstříbrný komplex.

15 Prekurzor stříbra se použije v koncentraci mezi 0,1 g Ag/dm³ a 150 g Ag/dm³.

Postup je poměrně univerzální ve vztahu k rozvětveným molekulám polyethyleniminu s odlišnou molekulovou hmotností. Rozvětvený polyethylenimin má však s výhodou molekulovou hmotnost od 800 po 1 000 000 g.mol⁻¹.

20 Molární poměr prekursoru stříbra k rozvětvenému polyethyleniminu je 1 až 9 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu. S výhodou je poměr 5 až 9, výhodněji 5,5 až 7 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu.

25 Disperze se s výhodou připravuje při pH v rozmezí 5 až 9, výhodněji v rozmezí 6 až 8, tedy v neutrálním pH, ale následně lze změnit pH systému dle požadavku, a to bez změny základních částicových charakteristik.

30 Teplota reakce je s výhodou 40 °C až teplota varu rozpouštědla, výhodněji 60 až 90 °C. Alternativně lze redukcí indukovat UV zářením.

35 Připravenou disperzi lze v dalším kroku s výhodou vysušit, například při laboratorní teplotě (25±3°C) či při teplotě vyšší než je laboratorní teplota (např. ve sprejové sušárně), ale s výhodou do 120 °C. Sušení lze provést volným odpařením rozpouštědla, sprejovým sušením, nebo jiným způsobem vhodným obecně pro sušení disperzí. Výsledkem sušení jsou krystalky, které lze dále zhomogenizovat.

40 Předmětem předkládaného vynálezu je v druhém aspektu disperze, sestávající z nanočástic stříbra, rozpouštědla a rozvětveného polyethyleniminu, kde poměr stříbra k rozvětvenému polyethyleniminu je 1 až 9 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu. S výhodou je poměr 5 až 9, výhodněji 5,5 až 7 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu.

45 Obzvláště výhodné molární poměry stříbra k rozvětvenému polyethyleniminu (PEI) o dané molární hmotnosti jsou následující: Ag: PEI (M_w = 800) - 5 : 1 nebo nižší; Ag: PEI (M_w = 25 000) - 150 : 1 nebo nižší; Ag: PEI (M_w = 600 000) - 3720 : 1 nebo nižší.

Nanočástice jsou obecně definovány jako částice mající rozměry v rozmezí 1 až 1000 nm, v tomto vynálezu s výhodou mají rozměry v rozmezí 2 až 200 nm.

50 Rozpouštědlem je s výhodou polární rozpouštědlo, výhodněji vybrané ze skupiny voda, dimethylformamid, methanol, ethanol, aceton, propanol, amoniak.

55 Předmětem předkládaného vynálezu je v třetím aspektu dispergovatelný prášek, obsahující nanočástice stříbra a rozvětvený polyethylenimin. Tento prášek se získá vysušením disperze, s výhodou při teplotě do 120 °C. Tento prášek lze opětovně převést do podoby vodné disperze

nebo disperze v polárním rozpouštědle, mající identické vlastnosti jako původní disperze bez nutnosti použití jakýchkoliv dispergačních technik.

5 Prášek je možné inkorporovat i do různých polymerních matric (např. LDPE či PVC), kdy je prášek vmíchán do směsi monomerů připravovaného jednodruhového či směsného polymeru, plastu, laku; či do jiných matric, například skla, mast'ových, krémových a gelových základů, zátěrových past určených pro ochranu textilií. Výhodou prášku je možnost rovnoměrné distribuce nanočástic stříbra (AgNPs) v celém objemu bez vzniku specifických krystalizačních center – tzn. bez míst, kde by docházelo k masivní agregaci částic.

10

Objasnění výkresů

15 Obrázek 1: Snímek z transmisního elektronového mikroskopu (TEM) systému – viz Příklad 1. Nanočástice stříbra připravené termálně indukovanou redukcí v dvousložkovém systému obsahující rozvětvený polyethylenimin s molekulovou hmotností 800 a dusičnan stříbrný jako prekurzor nanočástic. Koncentrace připravené disperze byla 25 g/dm^3 . Pro potřeby charakterizace vzorku na TEM musel být vzorek zředěn.

20 Obrázek 2: Snímek z transmisního elektronového mikroskopu (TEM) systému – viz Příklad 2. Ultramalé nanočástice stříbra připravené termálně indukovanou redukcí v dvousložkovém systému rozvětvený PEI@AgNPs. (pozn. ostře ohraničená oka jsou součástí struktury TEM sítě). Koncentrace připravené disperze byla 5 g/dm^3 . Dole: charakterizace disperze pomocí DLS poukazující na monodisperzitu systému. Pro potřeby charakterizace vzorku na TEM musel být vzorek zředěn.

30 Obrázek 3: Nanočástice stříbra generované v disperzi o koncentraci Ag rovné 20 g/dm^3 - viz Příklad 3. Velikost částic cca 5 nm. Systém má úzkou velikostní distribuci částic. Pro potřeby charakterizace vzorku na TEM musel být vzorek zředěn.

Obrázek 4: Nanočástice stříbra generované v disperzi o koncentraci Ag rovné 150 g/dm^3 – viz Příklad 4. Pro potřeby charakterizace vzorku na TEM musel být vzorek zředěn.

35 Obrázek 5: Nanočástice stříbra v disperzi s koncentrací Ag rovné 100 g/dm^3 – viz Příklad 5. Velikost částic podle DLS byla $15 \pm 3 \text{ nm}$. (A) Dle reálných TEM snímků disperze (pro tyto účely zředěné), byla velikost částic v disperzi cca 10 nm. (B) Distribuční diagram charakterizující disperzi nanočástic stříbra s koncentrací stříbra rovnou 100 g/dm^3 za použití vzniklé za použití rozvětveného polyethyleniminu s molekulovou hmotností 600 000. Pro potřeby měření byla disperze zředěna, což je nezbytné pro tento druh měření.

40

Obrázek 6: Distribuční křivka získaná pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) charakterizující disperzi nanočástic stříbra (koncentrace stříbra $5,4 \text{ g/dm}^3$) – viz Příklad 6 - připravených za použití rozvětveného polyethyleniminu s molekulovou hmotností 250 000. Iniciace redukce byla provedena pomocí UV záření (vlnová délka 254 nm) během 15 minut. Pro potřeby měření byla disperze zředěna, což je nezbytné pro tento druh měření.

45

Obrázek 7: Proces samovolného „rozpuštění“ prášku a příprava disperze nanočástic stříbra.

50 Obrázek 8: Příprava různě koncentrovaných disperzí z prášku nanočástic stříbra. (A) vizuální podoba disperzí – průhledné disperze s různou intenzitou zbarvení dle množství přidaného prášku. (B) UV/VIS spektra připravených disperzí obsahujících ve 3 ml destilované vody 0,001g; 0,003g a 0,006g prášku AgNPs (spektra byla naměřena bez ředění). (C) Disperze obsahující v 3 mL destilované vody 0,014 g prášku AgNPs – zde bylo nutné pro potřeby měření disperzi 6x zředit. V disperzích jsou dle UV/VIS spekter přítomny jen malé částice (dle pozice pík v oblasti

kolem 400 nm; přítomnost agregátů je vyloučena, protože v oblasti, kde by bylo možné je detekovat, tj. 550 až 750 nm, není ani náznak sekundárního maxima).

5 Obrázek 9: Monitorování agregátní stability nanočástic stříbra ve vodné disperzi podle příkladu 4 při uchování po dobu 2 let (disperze o koncentraci stříbra 150 g/L byla pro potřeby charakterizace pomocí UV/VIS naředěna).

10 Příklady uskutečnění vynálezu

Materiály a metody:

15 Pro přípravu nanočástic stříbra byl použit dusičnan stříbrný a rozvětvený polyethylenimin o molárních hmotnostech 800, 25 000, 600 000 (všechny tyto PEI jsou komerčně dostupné od spol. Sigma-Aldrich pod názvem „polyethylenimine branched“). Všechny chemikálie byly použity bez dalšího přečišťování. Pro přípravu roztoků byla použita destilovaná voda ($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, Millipore).

20 Přípravené disperze/prášky byly charakterizovány pomocí přístroje pracujícího na principu dynamického rozptylu částic (DLS) Zetasizer Nano ZS instrument (Malvern), dále pak pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) JEOL JEM-2010 (urychlovací napětí 200 kV; rozlišení 0,194 nm). Disperze byly dále charakterizovány pomocí UV/VIS spektroskopie (Specord S600 (Analytic Jena AG)), protože se jedná o metodiku, která je citlivá na odhalení případně přítomných agregátů, které mají absorpční maximum v oblasti mezi 550 a 750 nm.

25 **Příklad 1: Příprava disperze nanočástic stříbra o koncentraci 25 g/dm^3 za použití PEI s molekulovou hmotností 800**

30 15 ml roztoku rozvětveného polyethyleniminu (PEI) s molekulovou hmotností 800 o molární koncentraci rovné $0,0618 \text{ mol/dm}^3$ bylo zahřáto na teplotu $70 \text{ }^\circ\text{C}$ na ohřevné elektromagnetické míchače a pod zpětným chladičem.

35 Do reakční směsi bylo napipetováno 5 ml roztoku dusičnanu stříbrného o molární koncentraci rovné $1,39 \text{ mol/dm}^3$. Již během pipetování roztoku dusičnanu došlo ke změně zbarvení reakční směsi z průhledné na nejdříve žlutou a pak hnědou (pozn. při výrazném naředění je evidentní, že je disperze světle žlutá (tedy s absorpčním maximem cca 400 až 430 nm), což indikuje přítomnost částic do velikost max. desítek nm).

40 Reakční směs byla míchána na ohřevné elektromagnetické míchače a pod zpětným chladičem po dobu 30 minut.

45 Následně byla reakce ukončena sejmutím reakční směsi z míchačky. Přípravená disperze byla charakterizována pomocí dynamického rozptylu světla, transmisní elektronové mikroskopie (Obr. 1).

Příklad 2: Příprava disperze nanočástic stříbra o koncentraci stříbra 5 g/dm^3 o objemu 20 ml za použití rozvětveného polyethyleniminu s molekulovou hmotností 25 000

50 1,3 ml roztoku rozvětveného polyethyleniminu 25 000 o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ je spolu s 18,236 ml destilované vody je pod zpětným chladičem a na elektromagnetické míchače vytemperován na teplotu $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

55 Za intenzivního míchání je následně do roztoku polymeru přidáno 0,464 ml roztok dusičnanu stříbrného o koncentraci 2 mol/dm^3 .

Po smíchání prekursoru s polymerním linkerem dojde k pozvolnému zbarvení reakčního systému nejdříve do žluta a následně do hnědavé barvy. Během 15 minut je redukce dokončena a reakční systém může být odstaven z výhřevné elektromagnetické míchačky.

- 5 Disperze byla následně charakterizována pomocí TEM a DLS (Obr. 2).

Příklad 3: Příprava disperze nanočástic stříbra o koncentraci stříbra 20 g/dm^3 o objemu 20 ml za použití rozvětveného polyethyleniminu s molekulovou hmotností 25 000

- 10 1,3 ml roztoku rozvětveného polyethyleniminu 25 000 o koncentraci $0,02 \text{ mol/dm}^3$ je spolu s 16,844 ml destilované vody je pod zpětným chladičem a na elektromagnetické míchačce vytemperován na teplotu $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 15 Za intenzivního míchání je následně do roztoku polymeru přidáno 1,856 ml roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 2 mol/dm^3 .

Po smíchání prekursoru s polymerním linkerem dojde k pozvolnému zbarvení reakčního systému nejdříve do žluta a následně do hnědavé barvy. Během 15 minut je redukce dokončena a reakční systém může být odstaven z výhřevné elektromagnetické míchačky.

- 20 Disperze byla následně pro potřeby charakterizace pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) zředěna destilovanou vodou (Obr. 3).

- 25 Příklad 4: Příprava vysoce koncentrované disperze nanočástic stříbra o koncentraci 150 g Ag/dm^3 za použití rozvětveného polyethyleniminu s molekulovou hmotností 25 000.

- 30 Do trojhrdlé baňky bylo napipetováno 10 ml roztoku rozvětveného polyethyleniminu s molekulovou hmotností 25 000 o koncentraci $0,0177 \text{ mol/dm}^3$. Baňka byla umístěna na elektromagnetickou míchačku pod zpětný chladič a roztok vytemperován na teplotu $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Následně bylo k roztoku polymeru postupně připipetováno 10 ml roztoku dusičnanu stříbrného o molární koncentraci $2,8 \text{ mol/dm}^3$. Postupně došlo k zbarvení směsi roztoků z průhledné na temně hnědou. Reakční směs byla po dobu 30 minut intenzivně míchána při teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 35 Následně byla disperze zcharakterizována pomocí transmisního elektronového mikroskopu, UV/VIS spektrofotometrie a pomocí dynamického rozptylu světla. Snímek zředěné disperze nanočástic stříbra (zředěno jen pro potřeby přípravy vzorku na TEM) je prezentovaný jako Obr. 4.

- 40 Příklad 5: Příprava disperze nanočástic stříbra o koncentraci stříbra rovné 100 g/dm^3 za použití rozvětveného polyethyleniminu s molekulovou hmotností 600 000.

- 45 15 ml roztoku rozvětveného polyethyleniminu s molekulovou hmotností 600 000 o koncentraci rovné $0,00033067 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ bylo zahřáto pod zpětným chladičem na teplotu $70 \text{ }^\circ\text{C}$ za současného intenzivního míchání pod zpětným chladičem.

- 50 Stále za intenzivního míchání bylo postupně připipetováno 5 ml roztoku dusičnanu stříbrného o molární koncentraci $3,72 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Po smíchání prekursoru s polymerem došlo k intenzivnímu zbarvení reakční směsi do hněda.

- Disperze byla následně pro potřeby charakterizace pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a dynamického rozptylu (DLS) zředěna destilovanou vodou (Obr. 5).

- 55 Příklad 6: Příprava disperze nanočástic stříbra o koncentraci stříbra rovné $5,4 \text{ g/dm}^3$ za použití rozvětveného polyethyleniminu s molekulovou hmotností 25 000 s UV iniciací.

5 Do kádinky, umístěné na elektromagnetické míchačce, bylo napipetováno 5 ml roztoku polyethyleniminu s molekulovou hmotností 25 000 o koncentraci $4,8 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Následně bylo připipetováno 13 ml vody, aby výsledná koncentrace PEI byla v systému s obsahem 20 ml reakční směsi rovna koncentraci $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³.

Nad kádinku byla umístěna UV lampa (vlnová délka 254 nm; vzdálenost od hladiny v kádince cca 15 cm).

10 Následně byly do kádinky připipetovány 2 ml roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. (Výsledná koncentrace dusičnanu stříbrného byla tedy $0,05 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³).

Po přidavku prekurzoru nanočástic byla směs míchána pod UV lampou ještě po dobu 15 minut. Následně byla směs odstavena z míchačky a charakterizována pomocí DLS (Obr. 6).

15

Příklad 7: Převedení disperze do podoby prášku a zpětná převedení do disperze.

Přípravené vysoce koncentrované disperze podle příkladů 1 až 6 jsou všechny vysušitelné za normálního tlaku a při teplotě do 120 °C. Nad touto teplotou je iniciována částečná agregace 20 připravených nanočástic. Naopak není významný rozdíl mezi práškem připraveným sušením v exikátoru či v sušárně (byl studován teplotní rozsah 30 °C až 120 °C po desítkách °C). Ve všech případech byly připraveny krystalky, které byly dále mechanicky rozmělněny. Následným vhozením takto připraveného prášku do kapalného media (voda či směs – voda/alkohol, DMF, aceton, amoniak) dochází k zpětné přípravě disperze (Obr. 7 a 8).

25

Příklad 8: Sledování agregátní stability vysocekoncentrovaných disperzi AgNPs.

Všechny připravené disperze byly sledovány v čase s důrazem na monitorování změny 30 částicových charakteristik. UV/VIS spektroskopie je obecně vnímána jako nej přesnější metodika schopná odhalit i sebemenší agregační tendence systému – při agregaci dochází totiž ke generaci sekundárního píku v oblasti kolem 650 až 750 nm a adekvátnímu poklesu primárního píku v oblasti kolem 400 nm (korespondujícího s přítomností nanočástic stříbra). Dokonce ani v disperzi s obsahem stříbra 150 g/dm³ nedošlo po dvou letech k výraznému poklesu prvního píku (v oblasti kolem 400 nm) a sekundární pik nebyl vůbec detekován (Obr. 9).

35

Průmyslová využitelnost

40 Disperze nanočástic stříbra podle předkládaného vynálezu může být použita v aplikacích, pro něž jsou běžně disperze nanočástic stříbra používány, například na antibakteriální povlaky realizované z disperze.

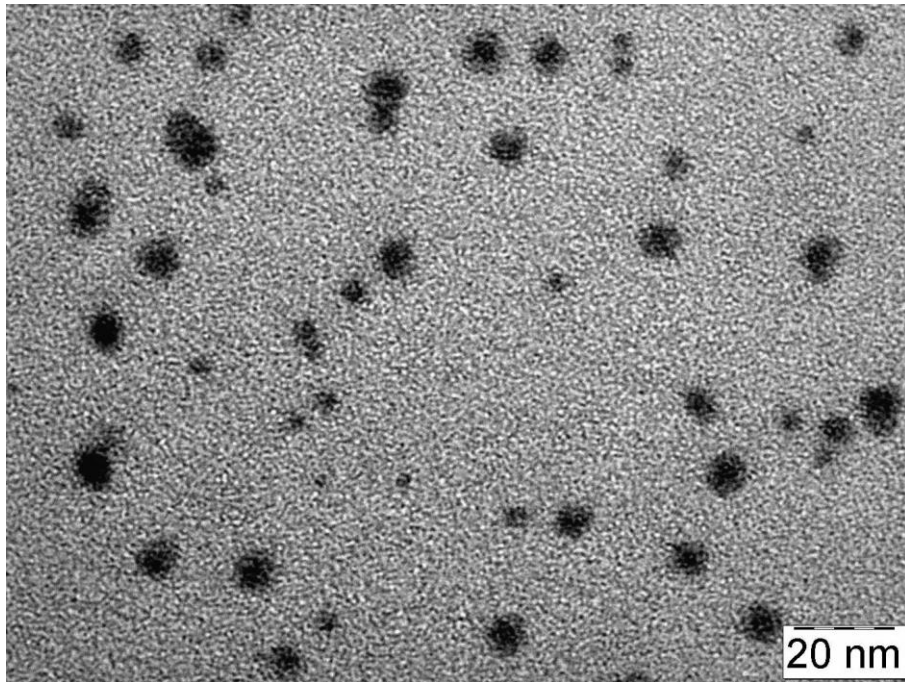
45 Prášek nanočástic stříbra podle předkládaného vynálezu může být použit k funkcionalizaci různých materiálů, kde jsou antimikrobiální/antifoulingové vlastnosti požadované v celém objemu a kde není možné použití vodné nebo kapalné disperze (tzv. nutné bezvodé prostředí). Například se může jednat o plasty, laky, zátěrové pasty určené pro ochranu textilií, kosmetické prostředky (masti, krémy, hydrogely atd.).

PATENTOVÉ NÁROKY

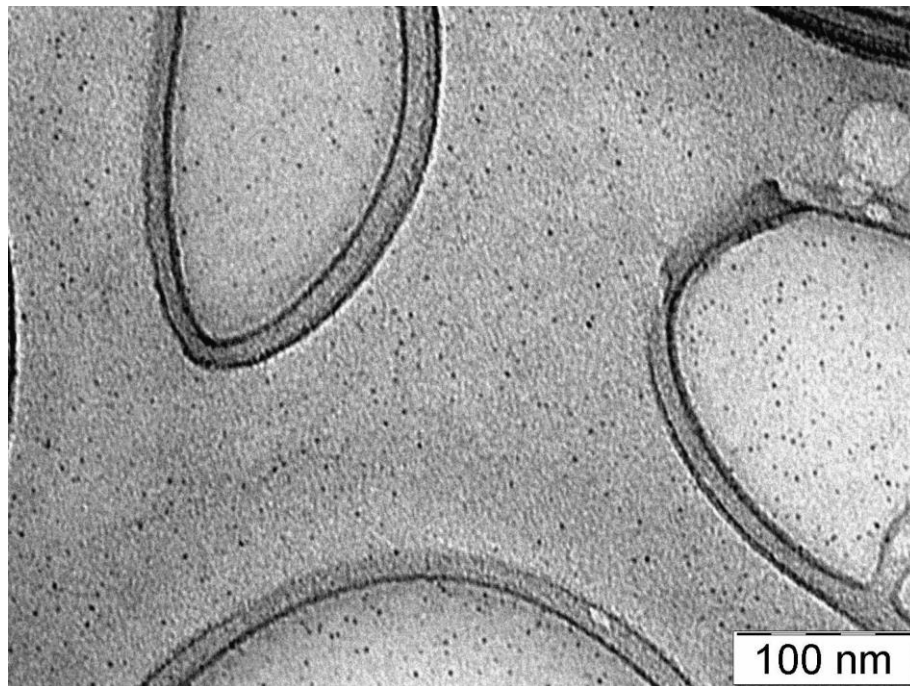
5

1. Způsob přípravy disperze nanočástic stříbra, **vyznačený tím**, že se uvede do kontaktu v roztoku rozvětvený polyethylenimin, mající molekulovou hmotnost v rozmezí od 800 po 1 000 000 g.mol⁻¹, s alespoň jedním prekurzorem nanočástic stříbra obsahujícím kationty stříbra, kterým je sůl nebo komplexní sloučenina stříbra, za teploty alespoň 40 °C a/nebo za působení UV záření, přičemž se prekurzor stříbra použije v koncentraci mezi 0,1 g Ag/dm³ a 150 g Ag/dm³, a přičemž molární poměr prekurzoru stříbra k rozvětvenému polyethyleniminu je 1 až 9 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu.
- 15 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že se nejprve připraví roztok rozvětveného polyethyleniminu, tento roztok se zahřeje na teplotu alespoň 40 °C, a následně se přidá roztok prekurzoru obsahujícího kationty stříbra.
- 20 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačený tím**, že prekurzor obsahující kationty stříbra je vybraný ze skupiny zahrnující dusičnan stříbrný, chloristan stříbrný, fluorid stříbrný, tetrafluoroboritan stříbrný a diaminstříbrný komplex.
- 25 4. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že molární poměr prekurzoru stříbra k rozvětvenému polyethyleniminu je 5 až 9, výhodněji 5,5 až 7, mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu.
- 30 5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že se připravená disperze následně vysuší, s výhodou při teplotě v rozmezí 0 až 120 °C, a výsledné krystalky se popřípadě zhomogenizují.
- 35 6. Disperze, **vyznačená tím**, že sestává z nanočástic stříbra, rozpouštědla, a rozvětveného polyethyleniminu, kde poměr stříbra k rozvětvenému polyethyleniminu je 1 až 9 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu, s výhodou je poměr 5 až 9, výhodněji 5,5 až 7 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu, a je připravitelná způsobem podle kteréhokoliv z předcházejících nároků.
- 40 7. Dispergovatelný prášek, **vyznačený tím**, že sestává z nanočástic stříbra a rozvětveného polyethyleniminu, kde poměr stříbra k rozvětvenému polyethyleniminu je 1 až 9 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu, s výhodou je poměr 5 až 9, výhodněji 5,5 až 7 mol stříbra na 1 mol jednotky 1000 g/mol rozvětveného polyethyleniminu.
- 45 8. Použití dispergovatelného prášku podle nároku 7 pro inkorporaci do polymerních matric, plastů, laků, skla, masťových, krémových a gelových základů, zátěrových past určených pro ochranu textilií.

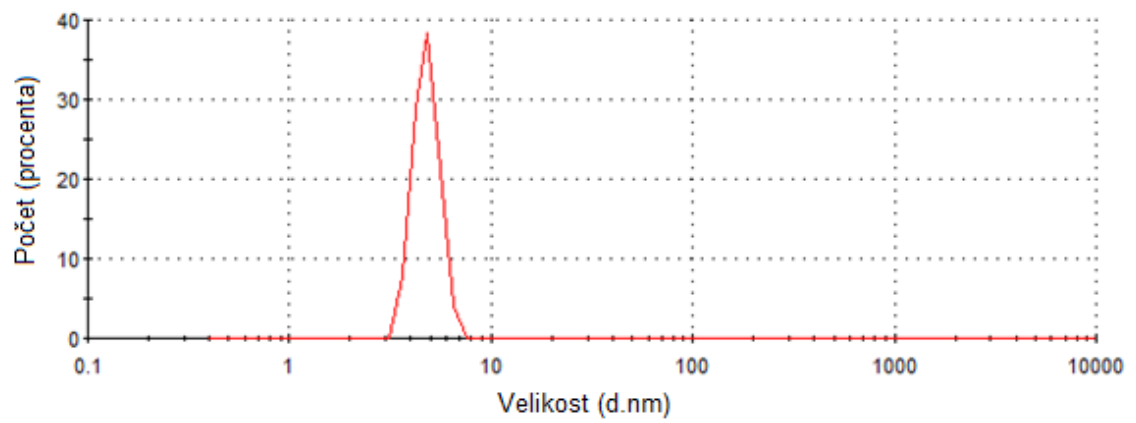
7 výkresů



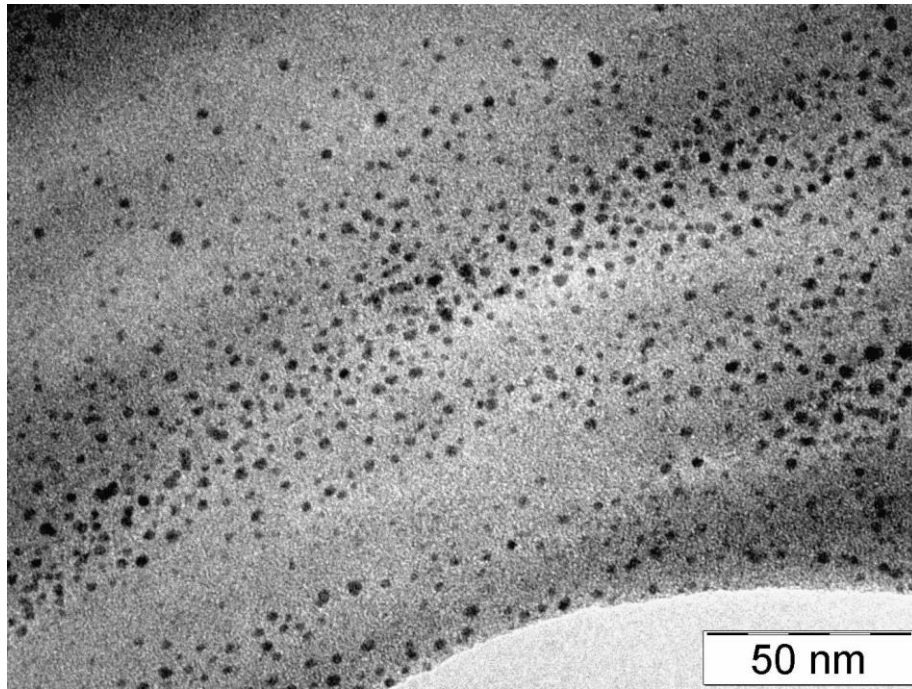
Obr. 1



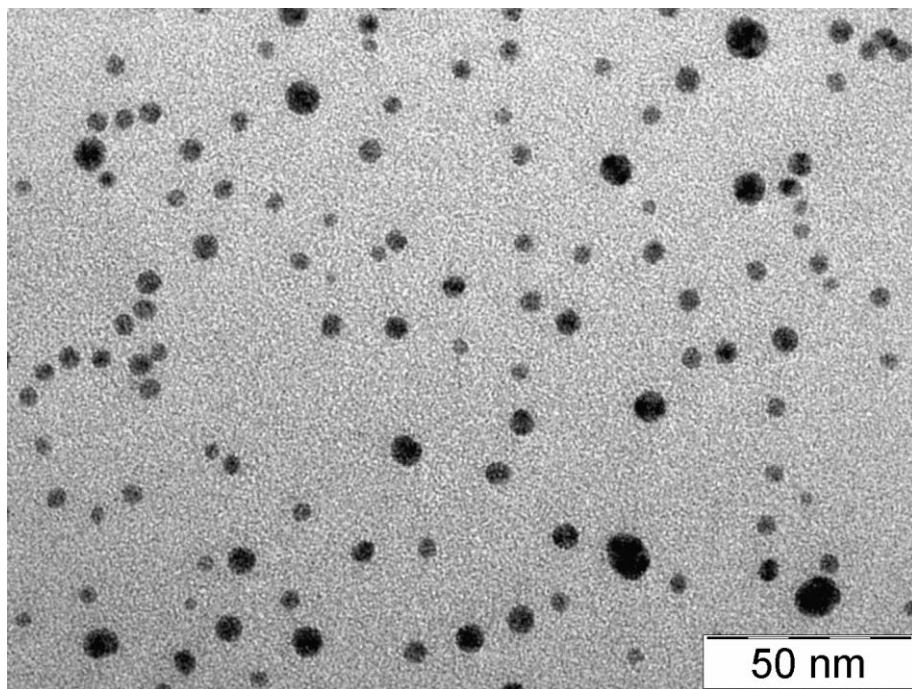
Distribuce velikostí (podle počtu částic)



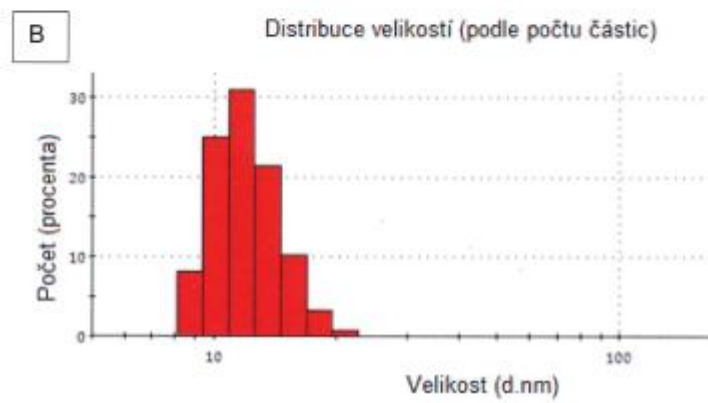
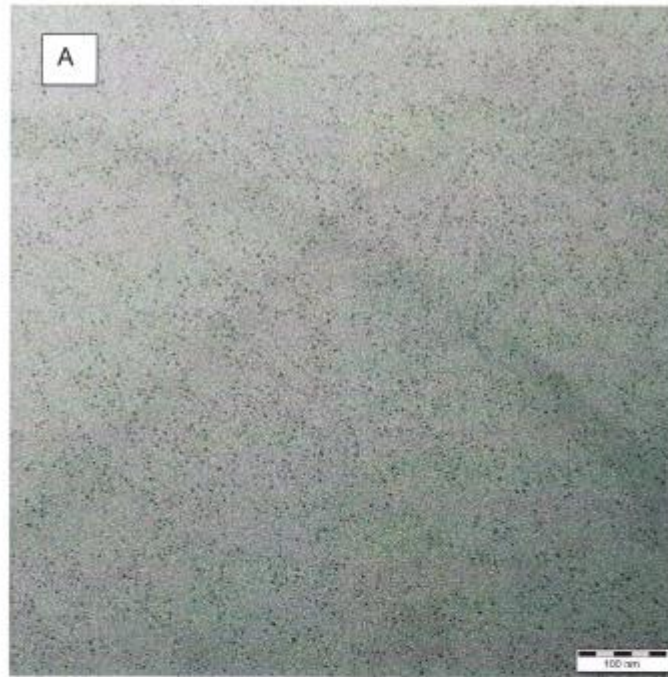
Obr. 2



Obr. 3

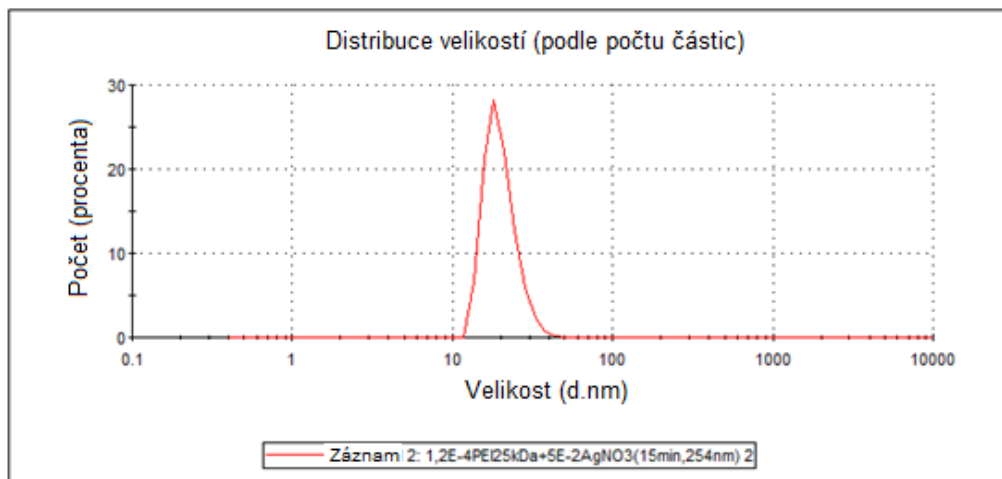


Obr. 4



Obr. 5

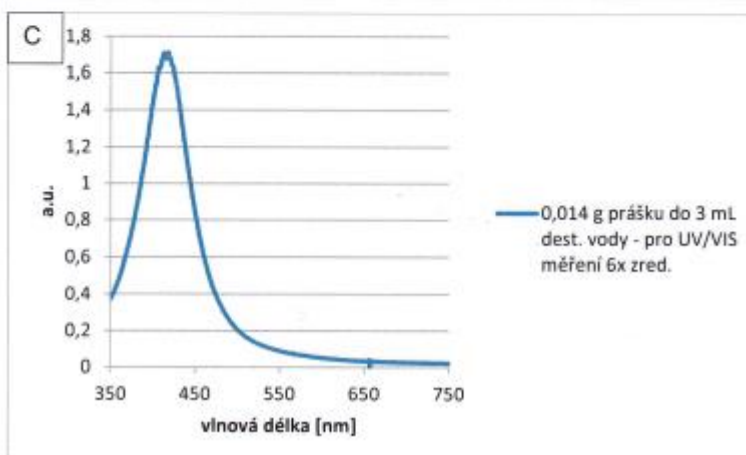
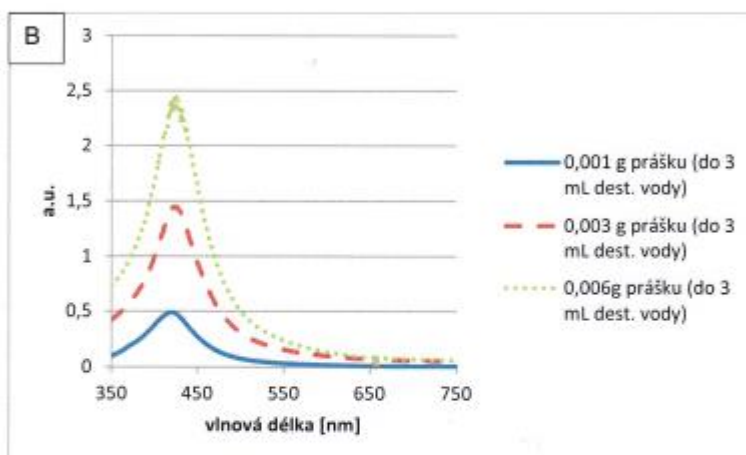
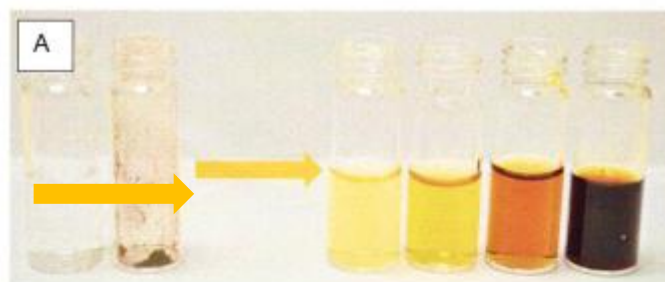
	Velikost (d.nm):	% počtu:	směr.odchylka (d.nm):
Z-průměr (d.nm): 26,05	Pík 1: 19,86	100,0	4,629
Pdl: 0,056	Pík 2: 0,000	0,0	0,000
Záchyt: 0.953	Pík 3: 0,000	0,0	0,000
Kvalita výsledků: dobrá			



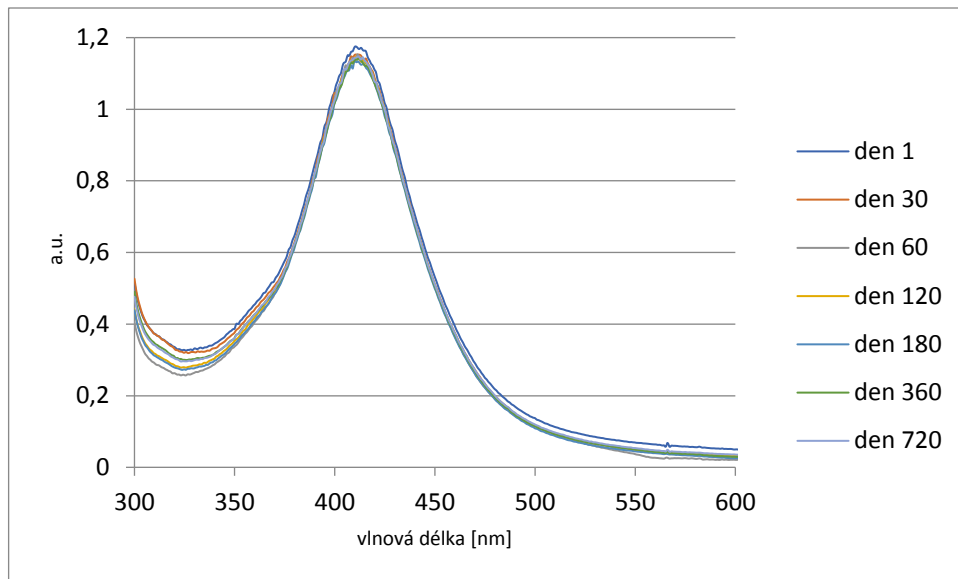
Obr. 6



Obr. 7



Obr. 8



Obr. 9