

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **223658**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **388635**

(22) Data zgłoszenia: **27.07.2009**

(51) Int.Cl.

**B22F 9/00 (2006.01)**

**B22F 9/24 (2006.01)**

**B82Y 30/00 (2011.01)**

(54) **Sposób i układ do ciągłego otrzymywania submikronowych zawiesin cząstek srebra o właściwościach biobójczych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**31.01.2011 BUP 03/11**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**31.10.2016 WUP 10/16**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**GRZEGORZ DZIDO, Gliwice, PL**

**ANDRZEJ JARZĘBSKI, Zabrze, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Katarzyna Borkowy**

**PL 223658 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i układ ciągłego otrzymywania, submikronowych zawiesin metalicznego srebra o właściwościach biobójczych w wyniku oddziaływania pola mikrofalowego na mieszaninę reakcyjną. Synteza wykorzystuje redukcję soli octanu srebra z zastosowaniem glikolu etylenowego, gliceryny, alkoholu propylenowego lub ich wodnych roztworów jako reduktora do metalicznego srebra.

Otrzymywanie zawiesin metali w wyniku redukcji ich soli z wykorzystaniem alkoholi wielowodorotlenowych (glikol etylenowy, gliceryna) znane jest z patentu amerykańskiego nr 4,539,041. Zastosowano tam klasyczne ogrzewanie konwekcyjne i mieszanie mechaniczne, które prowadziło do otrzymania cząstek metalicznego srebra o średnicach około 2–3 mikrometrów w wyniku wielogodzinnego procesu. W przypadku glikolu etylenowego była to temperatura wrzenia glikolu, a w przypadku gliceryny temperatura 86°C.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę reakcyjną przepływającą wewnątrz reaktora rurowego w postaci spirali wykonanej ze szkła borowo-krzemowego, kwarcowego lub tworzywa sztucznego, ze średnim natężeniem przepływu tak dobranym aby czas przebywania zawierał się w przedziale od 6 do 40 sek, poddaje się działaniu pola mikrofalowego korzystnie o częstotliwości 2,45 GHz i mocy wyjściowej tak dobranej aby temperatura wylotowa zawiesiny zawierała się w przedziale od 60 do 90°C, a efektywne obciążenie reaktora odniesione do jego objętości wynosiło 0,04–0,60 W/cm<sup>3</sup>, przy czym mieszanina reakcyjna zawiera roztwór octanu srebra o stężeniu 0,001–0,2% wag., w przeliczeniu na Ag, w alkoholu wielowodorotlenowym lub jego wodnym roztworze, korzystnie glikolu etylenowym, propylenowym lub glicerynie, wraz z substancją stabilizującą PVP (poliwinylpiperolidon) o średniej masie molowej od 24 000 do 360 000 g/mol korzystnie o zawartości mol<sub>Ag</sub> : mol<sub>PVP</sub> od 1:5 do 1:20.

Układ według wynalazku charakteryzuje się tym, że ma piec mikrofalowy wewnątrz którego umieszczony jest reaktor rurowy. Na wlocie i wylocie z reaktora zainstalowane są gniazda termometryczne z termoparami połączonymi z przetwornikiem analogowo-cyfrowym. Na drodze do wlotu do reaktora zainstalowano zasobnik na substrat i pompę dozującą. Za wylotem z reaktora znajdują się: chłodnica i zbiornik zdawczy produktu.

Zastosowanie pola mikrofalowego sprawia, że ciepło potrzebne do prowadzenia reakcji generowane jest w objętości mieszaniny reakcyjnej z pominięciem pierwotnego nagrzewania elementów reaktora. Umożliwia to uzyskanie jednorodnego rozkładu temperatur i stężeń, a co za tym idzie łatwiejszą kontrolę procesu. Ciągły charakter prowadzonego procesu umożliwia wyeliminowanie wpływu wielomodowości mikrofal, która może powodować występowanie „gorących” i „zimnych” miejsc w przepływającej cieczy. Mechanizm ogrzewania mikrofalowego będący rezultatem rotacji polarnych cząstek ma ponadto wpływ na proces zarodkowania i wzrostu cząstek metalicznego srebra [Hai-tao Zhu i in. J. Colloid and Interface Sci. 277 (2004) 100–103].

Przedmiot wynalazku objaśniono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat układu do ciągłego otrzymywania submikronowych zawiesin cząstek srebra, fig. 2 przedstawia widmo absorpcyjne UV-vis preparatu uzyskanego w przykładzie 1, fig. 3 przedstawia rozkład ziarnowy preparatu uzyskanego w przykładzie 1, fig. 4 przedstawia widmo absorpcyjne UV-vis preparatu uzyskanego w przykładzie 2, fig. 5 przedstawia rozkład ziarnowy dla preparatu uzyskanego w przykładzie 2, fig. 6 przedstawia widmo absorpcyjne UV-vis preparatu uzyskanego w przykładzie 3 oraz fig. 7 przedstawia rozkład ziarnowy preparatu uzyskanego w przykładzie 3.

### Przykład 1

Do zasobnika (1), (Fig. 1) wlewano mieszaninę reakcyjną zawierającą 1,62 g octanu srebra i 7,48 g PVP (o średniej masie molowej 40 000 g/mol) rozpuszczonych w 1 dm<sup>3</sup> glikolu etylenowego. Następnie uruchamiano pompę dozującą (8) (po uprzedniej kalibracji) i przetłaczano pewną ilość cieczy w celu odgazowania układu. Po całkowitym wypełnieniu reaktora rurowego (3) umieszczonego wewnątrz komory pieca mikrofalowego (2) (piec mikrofalowy Panasonic NN-S250W), stabilizowano natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej na poziomie 0,5 dm<sup>3</sup>/godz. i rozpoczęto irradację mikrofalową całości przy poziomie mocy 110 W.

Temperaturę cieczy na wlocie i wylocie z reaktora mierzono za pomocą termopar (5) podłączonych do przetwornika A/D (4). Po około 20 min. osiągnęto stabilizację temperatury wylotowej z reaktora na poziomie około 60°C, której odpowiada ciemnobrązowa barwa mieszaniny reakcyjnej. Ciecz przed

wprowadzeniem do zbiornika zdawczego (7) oziębiano w chłodnicy wodnej (6). Rezultaty analiz UV-vis i DLS dla opisywanego przykładu przedstawiono na Fig. 2 i 3.

#### Przykład 2

Do zasobnika (1), (Fig. 1) wlewano mieszaninę reakcyjną zawierającą 1,62 g octanu srebra, 7,48 g PVP (o średniej masie molowej 40 000 g/mol) rozpuszczonych w 1 dm<sup>3</sup> 60% wag. wodnym roztworze gliceryny. Następnie uruchamiano pompę dozującą (8) i przetłaczano pewną ilość cieczy w celu odgazowania instalacji. Po całkowitym wypełnieniu reaktora rurowego (3) umieszczonego wewnątrz komory pieca mikrofalowego (2) (piec mikrofalowy Panasonic NN-S250W), stabilizowano natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej na poziomie 0,5 dm<sup>3</sup>/godz. i rozpoczynano irradację mikrofalową całości przy poziomie mocy 270 W.

Temperaturę cieczy na wlocie i wylocie z reaktora mierzono za pomocą termopar (5) podłączonych do przetwornika A/D (4). Po około 25 min. osiągnano stabilizację temperatury wylotowej z reaktora na poziomie około 70°C, której odpowiadała ciemnobrązowa barwa mieszaniny reakcyjnej. Ciecz przed wprowadzeniem do zbiornika zdawczego (7) oziębiano w chłodnicy wodnej (6). Rezultaty analiz UV-vis i DLS dla opisywanego przykładu przedstawiono na Fig. 4 i 5.

#### Przykład 3

Do zasobnika (1), (Fig. 1) wlewano mieszaninę reakcyjną zawierającą 4,636 g octanu srebra i 20,94 g PVP (o średniej masie molowej 40 000 g/mol) rozpuszczonych w 1 dm<sup>3</sup> glikolu etylenowego. Następnie uruchamiano pompę dozującą (8) (po uprzedniej kalibracji) i przetłaczano pewną ilość cieczy w celu odgazowania układu. Po całkowitym wypełnieniu reaktora rurowego (3) umieszczonego wewnątrz komory pieca mikrofalowego (2) (piec mikrofalowy Panasonic NN-S250W), stabilizowano natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej na poziomie 0,5 dm<sup>3</sup>/godz. i rozpoczynano irradację mikrofalową całości przy poziomie mocy 110 W.

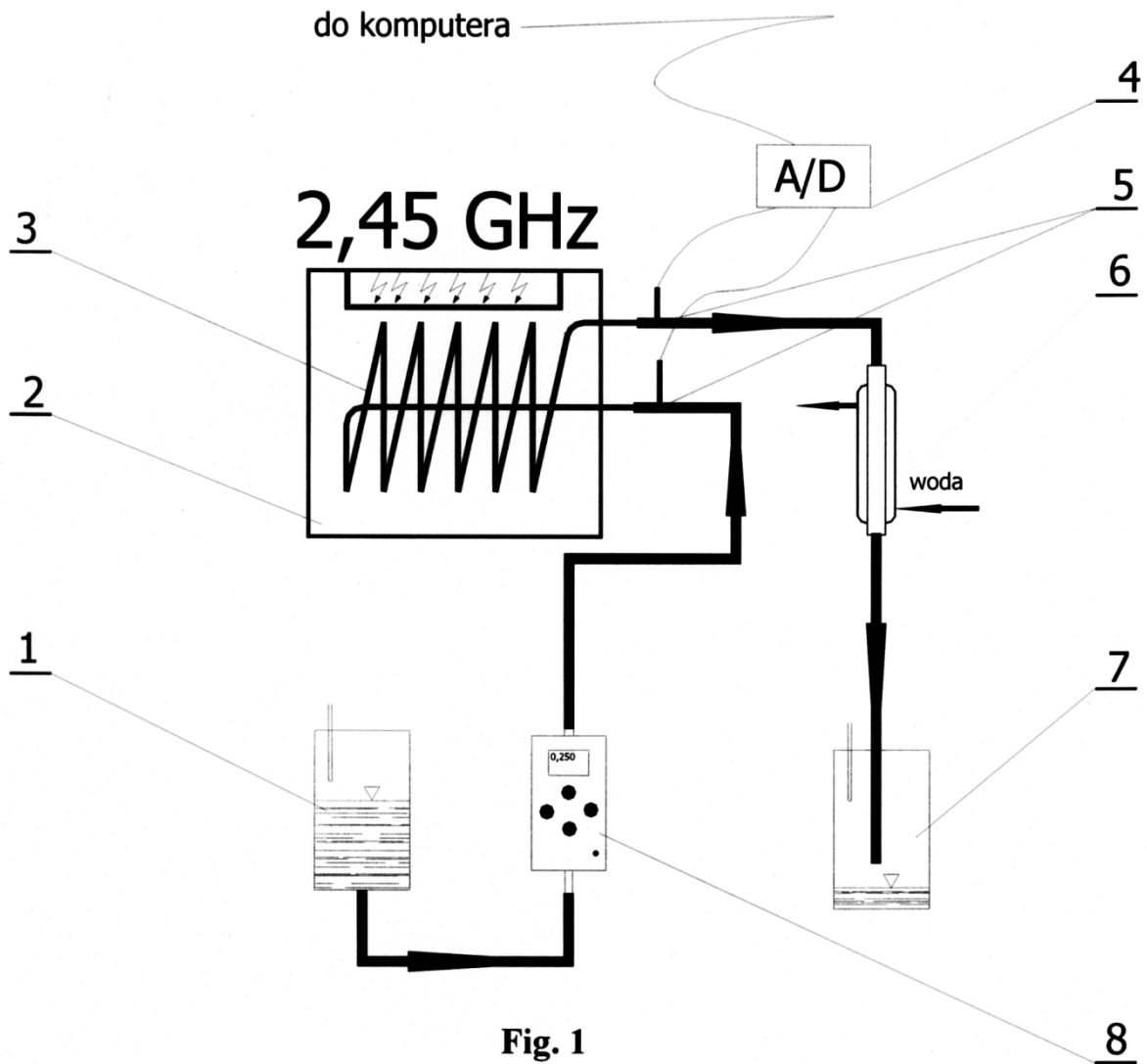
Temperaturę cieczy na wlocie i wylocie z reaktora mierzono za pomocą termopar (5) podłączonych do przetwornika A/D (4). Po ok. 20 min. osiągnano stabilizację temperatury wylotowej z reaktora na poziomie około 60°C, której odpowiada ciemnobrązowa barwa mieszaniny reakcyjnej. Ciecz przed wprowadzeniem do zbiornika zdawczego (7) oziębiano w chłodnicy wodnej (6). Rezultaty analiz UV-vis i DLS dla opisywanego przykładu przedstawiono na Fig. 6 i 7.

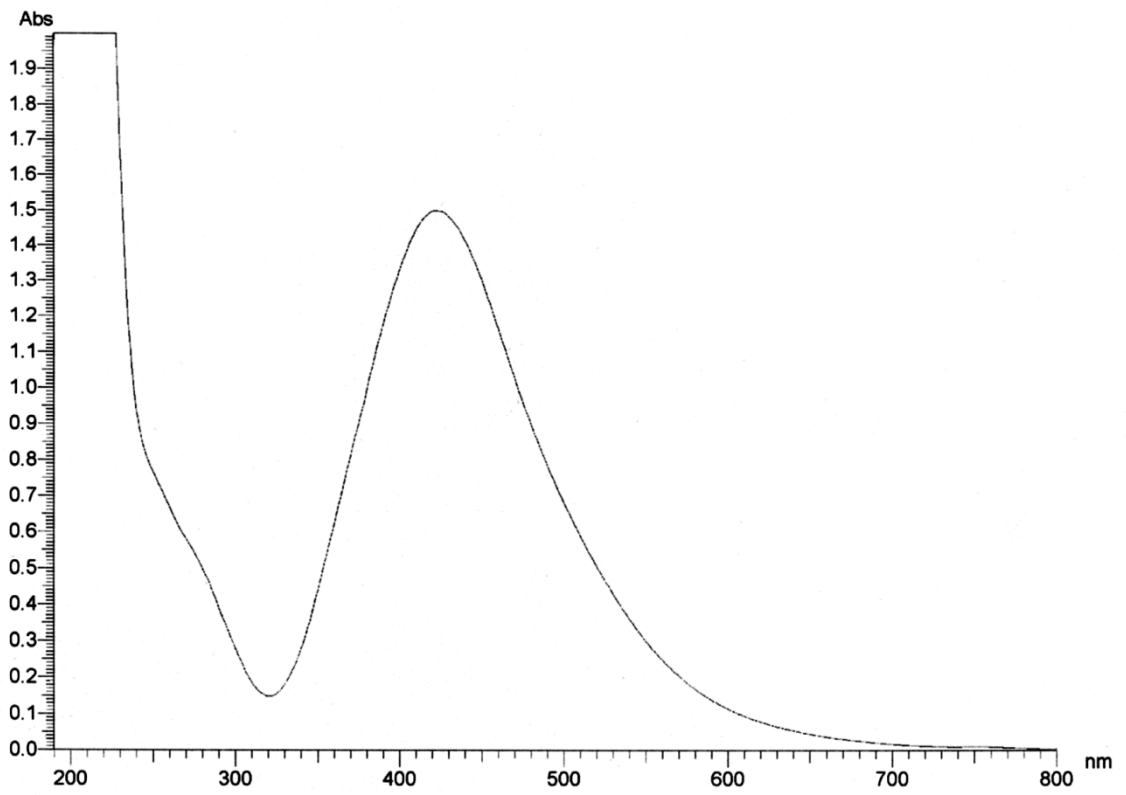
## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłego otrzymywania zawiesiny cząstek srebra o rozmiarach submikronowych, polegający na redukcji soli srebra przez alkohole wielowodorotlenowe lub ich wodne roztwory z wykorzystaniem ciepła wygenerowanego w wyniku działania pola mikrofalowego na mieszaninę reakcyjną, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną przepływającą wewnątrz reaktora rurowego w postaci spirali wykonanej ze szkła borowo-krzemowego, kwarcowego lub tworzywa sztucznego, ze średnim natężeniem przepływu tak dobranym aby czas przebywania zawierał się w przedziale od 6 do 40 sek, poddaje się działaniu pola mikrofalowego korzystnie o częstotliwości 2,45 GHz i mocy wyjściowej tak dobranej aby temperatura wylotowa zawiesiny zawierała się w przedziale od 60 do 90°C, a efektywne obciążenie reaktora odniesione do jego objętości wynosiło 0,04–0,60 W/cm<sup>3</sup>, przy czym mieszanina reakcyjna zawiera roztwór octanu srebra o stężeniu 0,001–0,2% wag., w przeliczeniu na Ag, w alkoholu wielowodorotlenowym lub jego wodnym roztworze, korzystnie glikolu etylenowym, propylenowym lub glicerynie, wraz z substancją stabilizującą PVP (poliwinylpirolidon) o średniej masie molowej od 24 000 do 360 000 g/mol korzystnie o zawartości mol<sub>Ag</sub> : mol<sub>PVP</sub> od 1:5 do 1:20.

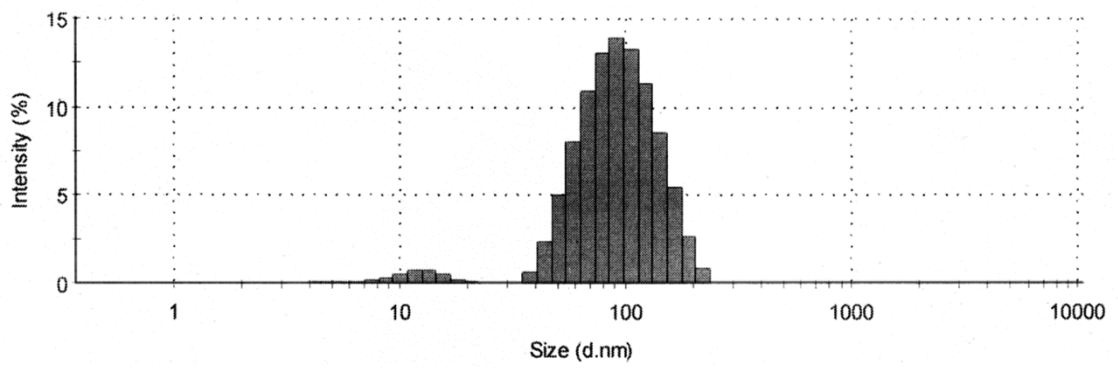
2. Układ do ciągłego otrzymywania zawiesiny cząstek srebra o rozmiarach submikronowych, **znamienny tym**, że wewnątrz pieca mikrofalowego (2) umieszczony jest reaktor rurowy (3) z przyłączonymi gniazdami termometrycznymi, wewnątrz których umieszczono termopary (5), połączone z przetwornikiem analogowo-cyfrowym (4), przy czym przed wlotem do reaktora dołączona jest pompa dozująca (8) i zasobnik substratu (1), natomiast za wylotem z reaktora dołączona jest chłodnica wodna (6) i zbiornik zdawczy produktu (7).

Rysunki

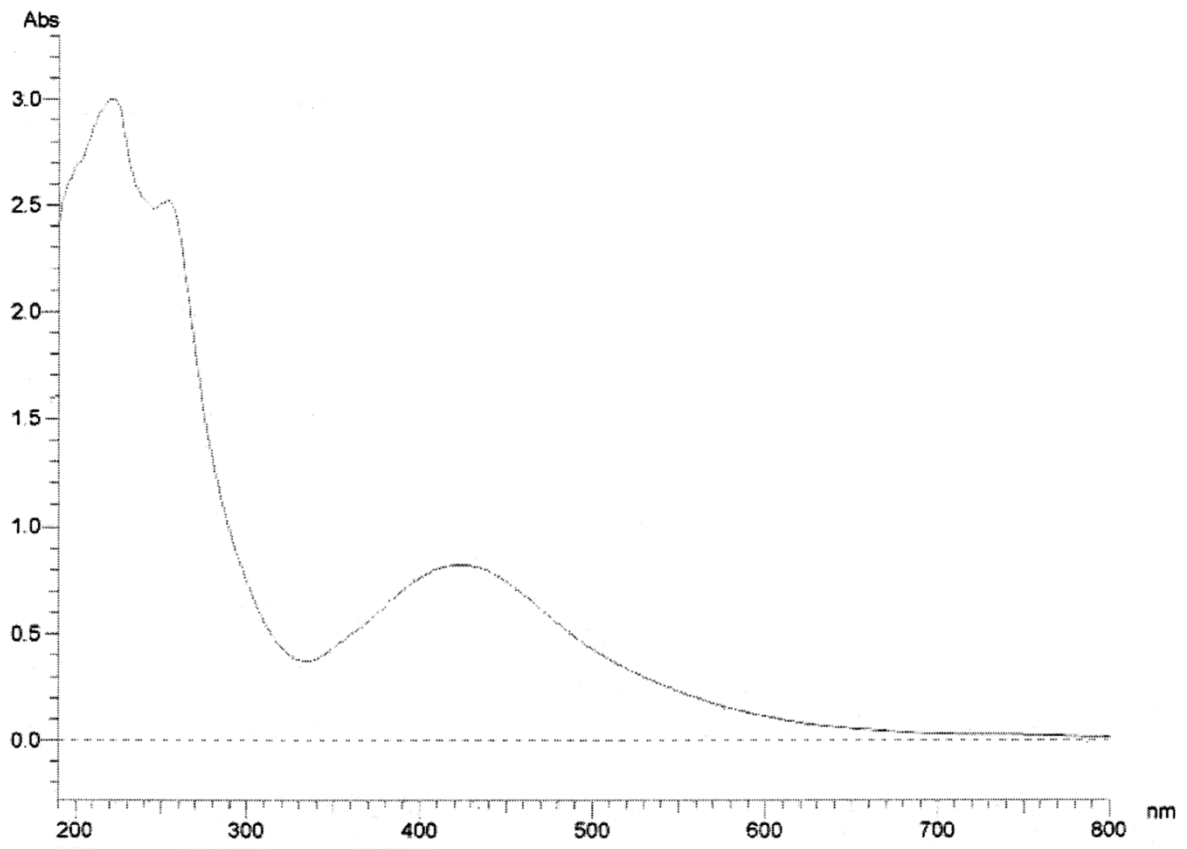




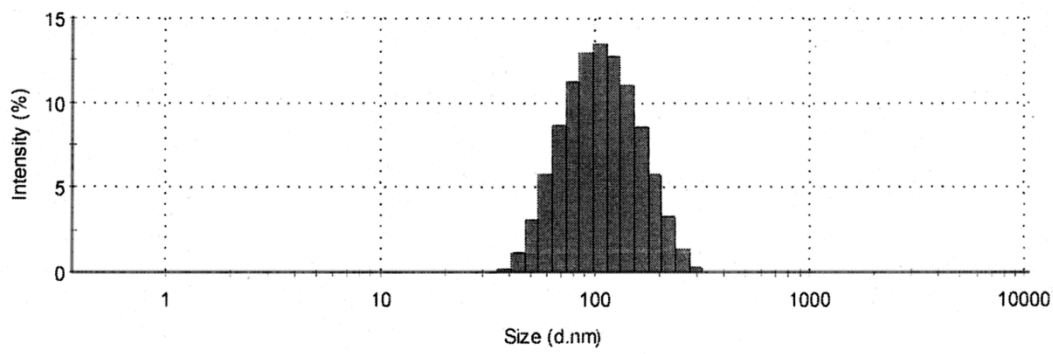
**Fig. 2**



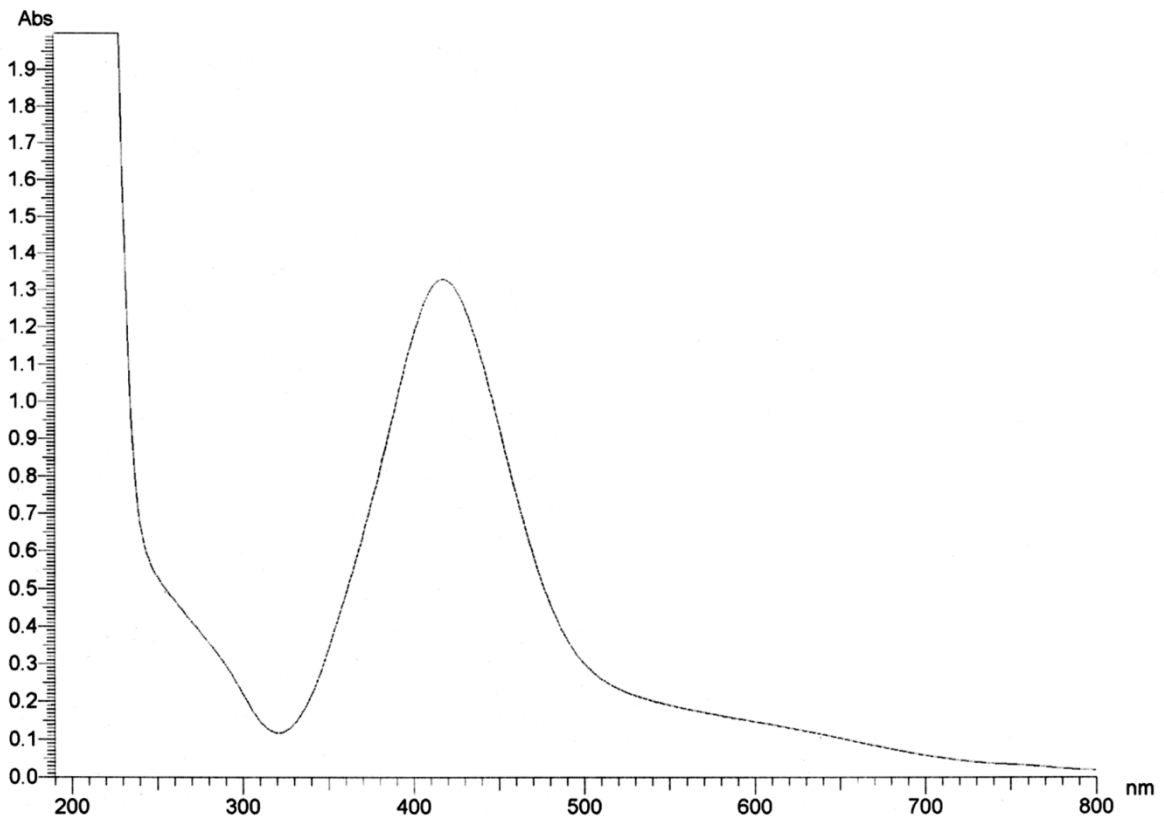
**Fig. 3**



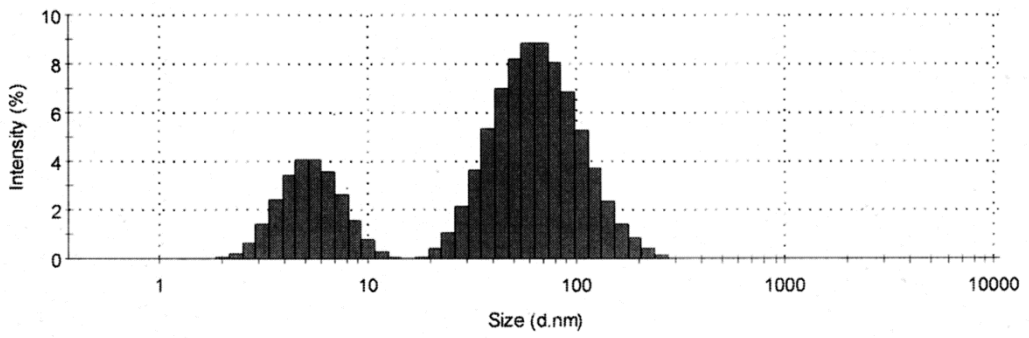
**Fig. 4**



**Fig. 5**



**Fig. 6**



**Fig. 7**

